VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

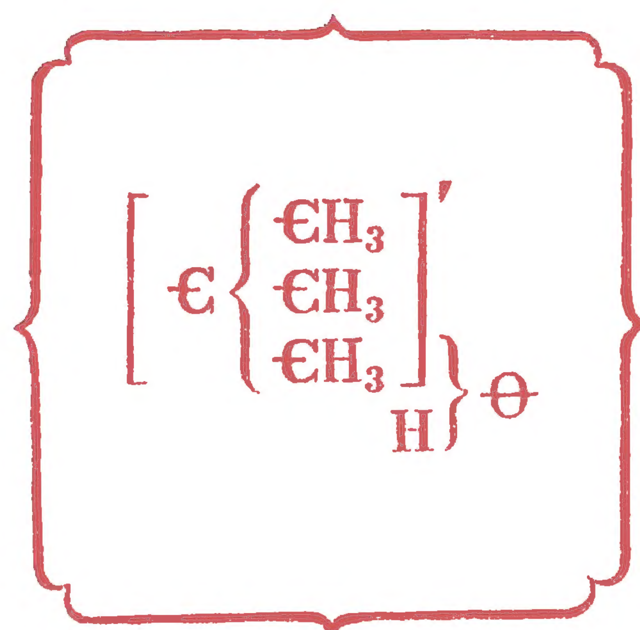
КЛАССИКИ НАУКИ



А. М. БУТЛЕРОВ

ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РЕДАКЦИЯ, СТАТЬИ И ПРИМЕЧАНИЯ
АКАДЕМИКА Б. А. КАЗАНСКОГО,
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА АКАДЕМИИ НАУК СССР
А. Д. ПЕТРОВА И Г. В. БЫКОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1951

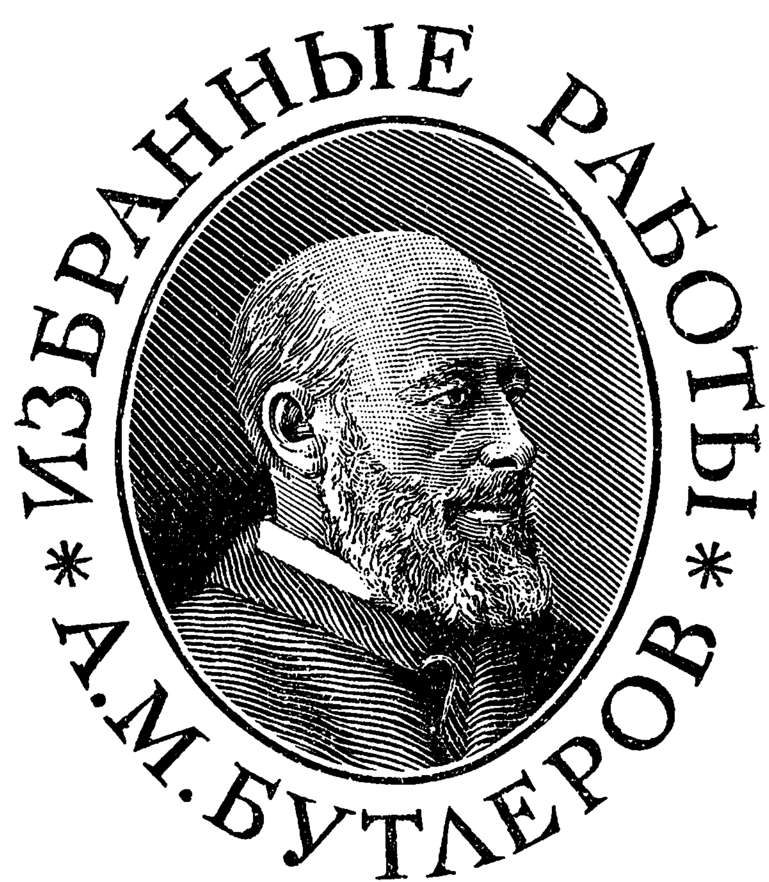
Под общей редакцией Комиссии Академии Наук СССР
по изданию научно-популярной литературы
и серии «Итоги и проблемы современной науки»

Председатель Комиссии президент Академии Наук СССР
академик *С. И. ВАВИЛОВ*

Зам. председателя член-корреспондент Академии Наук СССР
П. Ф. ЮДИН

КОМИССИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНОГО НАСЛЕДИЯ
И ИЗДАНИЮ ТРУДОВ А. М. БУТЛЕРОВА:

Академик *Б. А. Казанский* (председатель Комиссии),
академик *А. Е. Арбузов*, академик *С. С. Наметкин*,
академик *А. Н. Несмеянов*, член-корр. АН СССР *С. Н. Данилов*,
член-корр. АН СССР *А. Д. Петров*, д-р хим. наук *Д. Н. Курсанов*,
д-р хим. наук *А. Ф. Платэ*, канд. филос. наук *Ю. А. Жданов*,
канд. хим. наук *К. Т. Порошин*, *Г. В. Быков* (ученый
секретарь Комиссии)


ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ
* А. М. БУТЛЕРОВ *

1

ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ВОЗЗРЕНИЙ[1]

Введение к полному изучению органической химии, § 50—69а

Дуализм

50. Уже было замечено (см. § 7), что развитие органической химии началось тогда, когда химия минеральных веществ сложилась в научную форму и успела выработать свои теоретические воззрения. Факты, принадлежавшие минеральной химии, естественно приводили к бинарному или дуалистическому взгляду на состав сложных тел: неразлагаемые вещества — элементы — соединяются между собой, происходящие двойные сложные соединения обладают способностью, при взаимном действии или при действии на них элементов, образовать более сложные вещества, заключающие три, четыре элементарные составные части, и т. д. Основываясь на этом, химические соединения, по степени их сложности, делили на соединения 1-го, 2-го, 3-го порядка, и каждое минеральное тело рассматривали, как заключающее *две* простые или сложные составные части. В последнем случае, сложное тело, представляющее составную часть другого вещества, более сложного, являлось содержащимся (предсуществующим, preéxistant) в последнем. Таким образом, купоросное масло считалось состоящим из безводной серной кислоты и воды, селитра — из безводной азотной кислоты и окиси калия, что выражалось формулами $SO_3 + HO$, $KO + NO_5$ * и т. д.

* S = 16, O = 8.

Электрохимическая теория

В связи с дуализмом, возникла электро-химическая ипотеза, предложенная впервые Берцелиусом и принятая почти всеми. Опираясь преимущественно на факт разложения некоторых веществ гальваническим током на две составные части, она объясняла и поддерживала дуализм. Ипотеза эта искала причину химического соединения в электрической полярности атомов — в электрическом притяжении, и принимала, что в известных телах преобладает электричество положительное, в других — отрицательное,— что, смотря по взаимному отношению разнородных электричеств, принадлежащих двум соединяющимся телам, одно из этих тел является электро-положительной, другое — электро-отрицательной составной частью. Полагали, что одно и то же тело может быть электроположительным в соединении с некоторыми электро-отрицательными телами, и электро-отрицательным в других соединениях, образуемых им с веществами более электро-положительными, чем оно само; согласно этому, тело, выделяющееся на аноде, при электролизе одного из его соединений, может выделяться на катоде, при электролизе какого-либо другого его соединения. Руководясь электро-химической ипотезой, распределяли элементы в так называемый электрический ряд, где каждый член должен был являться электро-положительным относительно одного и электроотрицательным относительно другого, рядом с ним стоящего, вещества.

Несмотря на данные, прямо противоречащие электро-химической теории, несмотря на остроумные и весьма справедливые замечания Лорана (в его Méthode de chimie)[2], ясно указавшего на неточность толкования некоторых фактов, эта теория долго оспаривала место у новых воззрений и до сих пор еще не вполне оставлена иными химиками. Что же касается дуализма, то лишь в новейшее время, при развитии понятия об атомности [3], выяснился и определился тот круг фактов, в кото-

ром он справедлив, и сделался ясным смысл предсуществования одного сложного тела в составе другого [4].

Сложные радикалы

51. Еще во времена флогистической теории, в 17-м и начале 18-го столетия, являлись воззрения на отличие состава веществ органических от состава тел минеральных: Бехер выразил мысль, что в первых элементы соединены более сложным, а во вторых более простым способом; Сталь видел в телах органических преобладание начал водянистого и горючего, а в минеральных — начала землистого. Химия времен Лавуазье была по преимуществу химией кислородных соединений; эти соединения рассматривались как состоящие из кислорода и радикала, под именем которого разумелась вообще составная часть, соединенная с кислородом. Называя, например, углерод радикалом угольной кислоты, Лавуазье обозначал названием радикалов яблочного, щавелевого — ту часть, которая в кислотах этого имени находится в соединении с кислородом. При этом Лавуазье заметил, что радикалы сложных веществ минерального царства почти все просты, а радикалы тел органических обыкновенно состоят из угля [5] и водорода, или — угля, водорода и азота. Берцелиус принял и развил мысль Лавуазье о сложных радикалах. Приписывая им то же значение в телах органических, какое элементы имеют в минеральных соединениях, он руководился мыслью, что знания, относящиеся к составу минеральных веществ, могут привести к уяснению состава тел органических. Берцелиус принимал сначала, что органические вещества, в противоположность минеральным, могут состоять из трех и более элементарных составных частей прямо, не дуалистически, соединенных между собой — что подобный состав может принадлежать и сложным радикалам, но позже, появление некоторых фактов, противоречащих электро-химическому воззрению, заставило его отказаться от этого взгляда и принять, что радикалом не может считаться тело, содержащее кислород. Другие химики старались, между тем,

тоже подвести органические вещества под взгляды дуалистические. Гей-Люссак и Дюма принимали некоторые группы органических тел за соединения более простого органического вещества с сложными минеральными веществами. Из этих воззрений сложилась так называемая эфиринная теория [6], относившаяся преимущественно к винному алкоголю и его производным. Алкоголь этот, его эфир, хлористый эфил рассматривались, как соединение эфирина (нынешнего эфилена) с водой, соляной кислотой и проч. С этой точки зрения, эфирин уподоблялся аммиаку, хлористый эфил — нашатырю и проч.

Либих, определивший органическую химию, как химию сложных радикалов, считал возможным существование радикалов, содержащих кислород, и рассматривал группы веществ, близких по происхождению, как двойные соединения одного и того же радикала с различными, преимущественно элементарными, телами. Так, например, бензойные соединения были для него соединениями бензоила — радикала, содержащего кислород — с кислородом, хлором, серой. Для производных винного алкоголя принимался, как и ныне, бескислородный радикал эфил. К этим последним воззрениям примкнул вскоре Дюма, сдавшийся на личные убеждения Либиха, и радикальная теория сделалась господствующей. Радикалы, в смысле этой теории, были веществами *действительно существующими*, чем-то в роде сложных элементов. Неизвестность большей части из них в отдельном состоянии объясняли тем, что химия не сумела еще их выделить. В свободных радикалах надеялись найти способность соединяться, как в элементах, и эту мысль действительно подтверждали существование и свойства некоторых тел, например, циана, открытого Гей-Люссаком еще в начале развития радикальной теории и приближающегося, по некоторым химическим отношениям, к галоидам. Готовые понятия об электро-химизме при этом целиком были перенесены из минеральной химии, приложены, вместе с теорией сложных радикалов, к телам органическим, и долго мешали развитию новых взглядов, возбуждая ожесточенные прения.

52. Между тем, как теория сложных радикалов, с неразлучной в то время спутницей ее — электро-химической ипотезой, считала в числе своих приверженцев лучших представителей науки, уже накоплялись факты, вскоре послужившие основанием новых воззрений. Открытием этих фактов химия обязана преимущественно французским ученым: еще Гей-Люссак заметил, что хлор, действуя на воск, замещает в нем водород объем за объем, а потом Дюма, Лоран, Реньо, Малагути и другие указали существование целых рядов таких продуктов замещения (металепсии) [7]. Обращая внимание исключительно на состав тел, подвергающихся замещению, и состав их замещенных производных, Дюма формулировал несколько эмпирических законов, относящихся к металепсии, а Лоран обратил внимание на самые свойства замещенных веществ и развил свою теорию замещения, противоречившую электро-химическим понятиям, по которым водород и хлор считались веществами почти противоположными одно другому. По мнению Лорана хлор, замещая водород пай [8] за пай, становится на его место и принимает на себя роль водорода, вследствие чего химические свойства первоначального вещества, и его замещенных продуктов, остаются аналогичными. Когда Берцелиус напал на эти новые воззрения, то Дюма сначала заявил перед лицом Парижской Академии, что он далек от принятия мнений Лорана, и указал на различие этих мнений от его собственных; вскоре однако же, открытие трихлороуксусной кислоты, сделанное самим Дюма, и множество фактов, добытых другими французскими химиками, привели его к принятию многих взглядов Лорана и к более обширному развитию понятий о замещении, — к так называемой теории типов.

Теория типов Дюма

Дюма явился, при этом, решительным противником электро-химических понятий: он выразил мысль, что не столько натура сложного вещества, сколько расположение в нем

атомов — одинаковость типа — условливает химические свойства. Дюма разделил типы на *химические* и *механические*. К первым причислял он вещества, которые при одинаковом числе атомов, их составляющих, обнаруживают аналогию химических свойств, к механическим типам — вещества с различными химическими свойствами, но одинаковым числом атомов в составе. Так, уксусная и хлороуксусная кислоты причислялись к одному химическому типу, между тем как уксусная кислота и винный (эфильный) алкоголь представляли тела одинакового механического типа [9].

Теория ядер

Лоран, с своей стороны, преследуя мысль о замещении, предложил так называемую *теорию ядер* (théorie des noyaux), близкую к теории Дюма. Он принял, что вообще, во всех органических веществах, некоторые составные части ближе соединены между собой, чем остальные. Эти-то, тесно связанные, части он называл ядром и думал, что на ядра могут, так сказать, накладываться еще новые вещества, что эти последние могут быть удаляемы и присоединяемы, между тем как самое ядро способно изменяться лишь через замещение. Удаление из ядра атомов ведет к совершенному разрушению его, изменению вещества. Теория эта не приобрела большого значения в науке.

53. Эти новые различные воззрения, совершенно несовместные со взглядами электро-химическими, вызвали ожесточенные споры, доходившие иногда до оскорбления личностей: Берцелиус говорил даже о плохом состоянии мозга Лорана. Самые результаты работ последнего встречались с сомнением. Позже, напоминая об этом времени (в Méthode de chimie), Лоран говорит, что готов простить дуализму оскорбления, но никогда не простит ему неверия. Споры, насмешки не остановили развития новых взглядов, но отчасти помешали вдаваться в крайности: так Дюма, принявший было и возможность заме-

щения углерода, скоро отказался от такого мнения. Число фактов замещения, между тем, прибывало, и аналогия химической роли водорода и хлора, в продуктах металепсии, становилась все очевиднее. Последователи радикальной теории поневоле должны были уступить, по крайней мере, до известной степени. Чтобы сохранить дуализм и электро-химическую теорию, Берцелиус предлагал, одну за другою, новые рациональные формулы, основанные на чистых ипотезах так, что, наконец, Либих заявил о своем несогласии с ним. По справедливому замечанию Либиха, законы, выработанные неорганической химией, должны быть прилагаемы в органической, без натяжек и лишь там, где они действительно ведут к уяснению фактов; но где законы эти затемняют смысл явления, там полезно отдать предпочтение новым законам, выведенным в области самой органической химии.

Парные соединения

Во время этих споров стремление к сохранению дуализма породило новое понятие: предположено было, что известные вещества, одаренные характеристическими химическими свойствами, преимущественно — вещества неорганические, могут соединяться с различными органическими телами, не имеющими резкого химического характера, что при этом первые сохраняют свои главные свойства. Например, было принято, что аммиак, соединяясь с органическими веществами, образует щелочи, что серная, щавелевая кислота дают, подобным же образом, кислоты. Органические вещества, то действительно существующие, то ипотетические, предполагавшиеся соединенными с аммиаком или кислотой и т. п., получили название *парных* веществ (Paarling), а соединения, рассматриваемые как состоящие из таких двух составных частей, названы были *парными соединениями* (gepaarte Verbindungen). Страннее всего, что взгляд этот, защищавшийся преимущественно Берцелиусом, помирил сторонников дуализма с замещениями, и возможность

замещения в парных телах (Paarling) вскоре всеми была допущена.

Теория остатков

54. Между тем, знакомство с явлениями замещения и понятия о них расширялись все более и более. Дюма указал, что элементы, в телах органических, могут быть замещаемы не только другими элементами, но и сложными группами, которые, в этих случаях, могут быть сравниваемы с элементами и по справедливости названы сложными радикалами, а Жерар изложил свой особый взгляд на подобные случаи замещения. Он выразил мысль, что при усложнении тел замещением простые паи замещаются не веществами сложными, способными существовать отдельно, а скорее — их остатками, что, при взаимнодействии двух тел, обыкновенно выделяются из обоих, соединяясь между собой, известные простые составные части, а сложные остатки обоих действующих веществ также соединяются взаимно. Такие реакции Жерар назвал замещением остатками (substitution par résidus), а самое воззрение получило название *теории* или *закона остатков* (théorie ou loi des résidus). Эти взгляды послужили основанием новых понятий о радикалах.

Начало понятия о химической частице [10]

Вскоре потом, Жерар и Лоран явились проповедниками новых понятий о тех количествах тел, которые [химически действительно соответствуют друг другу и] естественно могут быть сравниваемы между собой. Рассматривая соединения органические со стороны реакций (Лоран) и объема в газообразном состоянии (Жерар), эти химики пришли к различию понятий о химической частице, пае, эквиваленте,— к законам объемности [11] и четности [12]. Основываясь на этих законах, Лоран и Жерар изменили формулы множества веществ, и позднейшие

исследования, в большинстве случаев, подтвердили эти изменения. На том же основании, Жерар предложил изменить величину паев некоторых элементов ($C = 12$, вместо $C = 6$; $O=16$, вместо $O=8$ и проч.) и ввел двуобъемные формулы, вместо четырехобъемных[13]. Эти новые паи, встретившие сначала, особенно со стороны Берцелиуса, упорные противоречия, сделались ныне господствующими.

Унитарная система или теория

55. Спустя несколько времени, эти воззрения породили *унитарную систему* (système unitaire), развитую Жераром сначала в его известном Introduction[14] и приложенную потом вполне в его классическом Traité de chimie organique[15]. Главнейшие и существенные черты новой теории, по всей справедливости заслуживающей название частичной[16], заключались в полном, последовательном приложении учения о химической частице и нового понятия (см. § 54) о радикалах. То и другое, как видно из всего предыдущего, почти вполне удержано и новейшими воззрениями. Менее существенными для этих воззрений были стремление Жерара понимать все виды реакций, как двойное разложение, названное им réaction type, и взгляд Жерара на значение рациональных формул[17].

Унитарная теория делала приложение множества прежних дуалистических взглядов прямо невозможным. Выражая, например, азотную кислоту, едкое кали и воду частичными формулами NHO_3, KHO и H_2O, она очевидно отрицала, принимавшееся дуалистами, содержание воды в обоих первых веществах.

Новое понятие о радикалах сделало ненужным существование их в отдельном виде. Радикалы прежней теории были вещества, дающие с другими телами ряды соединений, подобные ряду соединений какого-нибудь элемента; по новому понятию, радикалы суть такие группы, которые, встречаясь в составе различных сложных тел, имеют способность переноситься,

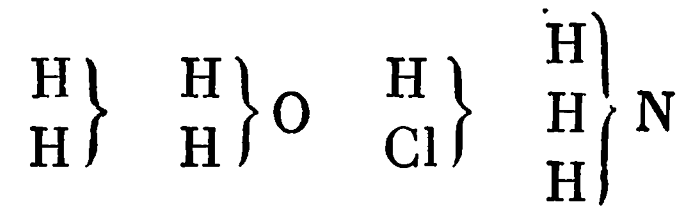
известными реакциями, из одного тела в другое и могут быть рассматриваемы, при этом, как замещающие известные элементарные паи. В новейшее время, это понятие о радикалах расширилось еще более, и название радикала стало относиться к каждому (преимущественно углеродистому) остатку какой бы то ни было частицы.

Что касается до воззрений Жерара на двойное разложение и на рациональные формулы, то развитие новейших понятий о предельности и химическом строении показало, что они справедливы лишь до известной степени.

Типические формулы

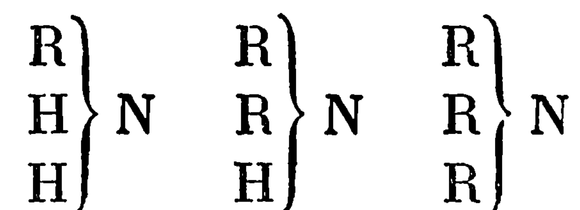
56. Вместе с развитием понятий о замещении и с изменением понятий о радикалах, сделалось возможным рассматривать сложные вещества, как происходящие через замещение из более простых тел. Взгляд этот привел к слиянию химических типов Дюма с измененной теорией радикалов. Жерар и Уильямсон начали относить почти все тела к простейшим неорганическим соединениям, как типам, из которых происходят более сложные вещества, через замещение элементарных паев радикалами.

Воззрения эти, при дальнейшей их разработке, привели последователей унитарной теории, к выражению состава веществ так называемыми типическими формулами, и унитарная теория, приняв эти формулы, сделалась известной под названием *теории типов* Жерара. Для выражения состава тел типическими формулами, Жерар принял за типы четыре тела, взятые в частичных количествах: водород, воду, хлороводород и аммиак —



Развитию новой типической теории особенно содействовали открытия Вюрца и Гофмана, относящиеся к сложным, или

замещенным аммиакам. Вещества эти, сходные с аммиаком по свойствам, но содержащие углерод, могут быть рассматриваемы, как аммиак, в котором углеродные радикалы стали на место водорода. Если радикал = R, то его сложные аммиаки (амины) будут:



Исследования Уильямсона над способами образования эфиров, поведшие к принятию для них частичных (удвоенных, в сравнении с прежними) формул, и открытие Жераром ангидридов одноосновных кислот также много помогли распространению и утверждению новых взглядов. Необходимо заметить однако же, что понятие о типах, как ни тесно слилось оно с унитарной системой, не представляет ее неотъемлемой, существенной принадлежности и не обладает тем значением для нее, какое имеет понятие о химической частице.

Понятия о химической конституции

57. Берцелиус, его последователи и, вообще, сторонники теории сложных радикалов, употребляя рациональные формулы, говорили, что выражают ими *химическую конституцию* веществ. Формулами своими они желали обозначать присутствие (предсуществование, Praeexistenz) известных сложных веществ в составе более сложных тел (см. § 50), так что первые являлись составными частями вторых. Прежняя формула азотной кислоты $NO_5 + HO$ (где $O = 8$) выражала, что в этой кислоте, водород с частью кислорода находится соединенным, в виде воды — что здесь, по выражению немецких химиков, находится Wasser als Solches [18]. Ближайшего определения понятия о конституции не существовало, но дуалисты, принимая атомистическую теорию Хиггинса [19] и Дальтона, объясняли существование определенных пропорций в соединениях тем,

что вес неделимых частиц ([физических] атомов) одного элемента, к весу атомов другого элемента, находится именно в том отношении, в котором эти элементы, в простейшем случае, соединяются между собой. Так как атомы естественно могут, при соединении, только прилагаться один к другому в пропорциях: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5 и проч., то необходимость определенных пропорций соединения и закона простых множителей [20] — очевидна. Следуя этому взгляду, принимали, что, например, в воде существует определенное отношение между атомами водорода и кислорода и что отношение это сохраняется там, где вода является составной частью другого тела.

Таким образом, казалось, конституция обозначала расположение атомов. В этом смысле понимал конституцию Жерар, сказавший в своем Traité: «la constitution moléculaire c'est-à-dire le véritable arrangement des atomes» [21]. Последователи его заговорили, далее, о конституции в смысле расположения атомов *в пространстве.*

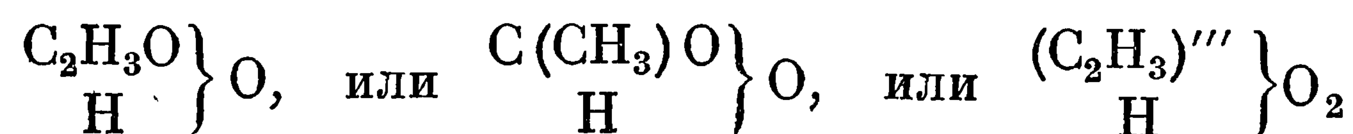
Взгляд унитаристов на значение рациональных формул

58. Развивая унитарную теорию, Жерар выразил новый взгляд на значение рациональных формул. Взгляд этот, принятый всеми последователями Жерара, принимаемый еще и ныне многими, не может быть назван вполне состоятельным, но, освободив в то время науку от старых укоренившихся предубеждений, он помог обобщить многое теоретически и на деле.

Понимая значение конституции так, как сказано выше, Жерар отрицал возможность судить о ней по химическим свойствам веществ. Он высказал мнение, что химические явления начинаются лишь тогда, когда вещество изменяется, т. е. перестает существовать,— что химические признаки дают, таким образом, возможность знать только, как он выразился, прошедшее и будущее вещества. В самом деле, с первого взгляда, кажется естественным, что знакомство с внутренним состоя-

нием существующего тела скорее может быть достигнуто физическими изысканиями, берущими его in statu quo [22], а не изучением химических превращений. Далее, Жерар указал на случаи образования одного и того же вещества, различными реакциями, из различных веществ, как пример того, как шатки должны быть заключения о конституции, основанные на способе происхождения тела *.

Все подобные соображения привели Жерара к заключению, что рациональные формулы могут выражать не расположение атомов, а только известные аналогии веществ, взаимные отношения их, и некоторые превращения, к которым тела способны. Понимая именно таким образом смысл рациональных формул, Жерар и последователи его вправе были думать, что для одного и того же тела можно употреблять несколько рациональных формул потому, что одной формулой, понимаемой в этом смысле, нельзя выразить все аналогии известного вещества — все его отношения и превращения. По этим понятиям, например, для уксусной кислоты, с одинаковым правом можно употреблять формулы:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O, \quad \text{или} \quad \left.\begin{matrix} C(CH_3)O \\ H \end{matrix}\right\} O, \quad \text{или} \quad \left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Первая из них выражает большинство реакций уксусной кислоты — способность замещения в ней одного пая водорода, и все те реакции, в которых участвует радикал C_2H_3O; вторая формула, представляя уксусную кислоту, как муравейную

* Такие факты, как это будет подробнее показано ниже, находятся в полном согласии с принципом химического строения. Они как раз подкрепляют этот принцип и могут быть предусмотрены с его помощью. Так, например, легко видеть, что из двух изомерных соединений $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$ и $\begin{matrix} CHCl_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ при замене хлора на водород должен произойти один и тот же углеводород $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = C_2H_6$. (Прим автора к немецкому переводу)

$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$, в которой [типический] [23] H замещен радикалом CH_3 (мэфилом), напоминает отношения уксусной кислоты к муравейной и те ее разложения, при которых происходят мэфильные соединения; третья формула указывает на возможность получения из уксусной кислоты производного $C_2H_3Cl_3$, в котором является радикал C_2H_3 соединенным с хлором *.

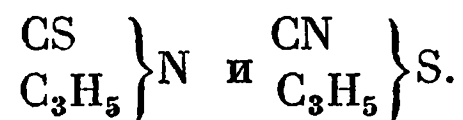
Значение «химической конституции» по Кольбе

59. Противником унитарных воззрений, жарким защитником и главным представителем прежних идей явился Кольбе; но и он принужден был сделать немало уступок — принять многое из того, что было в унитарной теории действительным отражением фактов. Нельзя не сознаться, что наука обязана Кольбе сохранением тех старых воззрений, которые, очистившись от ипотез, явились точками прикосновения между старым, берцелиусовским — и новым, только-что наступившим, периодом теоретической химии.

В своем Lehrbuch der Chemie Кольбе [26] дал, хотя не вполне ясно выраженное, определение понятия «химическая конституция». Он разумеет под ним взаимные химические отношения

---

* Приведенные формулы уксусной кислоты справедливы также и в смысле химического строения. Все они — сокращенные рациональные формулы и каждая выражает химическую связь между определенными атомами, находящимися в частице. Но в духе Жерара одному и тому же телу, сероцианистому [24] аллилу, например, можно также дать следующие две формулы (см. Кекуле. Lehrbuch, Bd. II, S. 272):



$$\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N \text{ и } \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Очевидно, однако, что способ связи элементарных паев в частице, выражаемый этими формулами, в обоих случаях различен (ср., кроме того, Бутлеров. Ueber die Erklärungsweisen der Isomerie usw., Z. f. Ch., *1863*, 500 и Марковников. Zur Geschichte der Lehre usw., Z. f. Ch., 1865, [N. F.], *1*, 280) [25]. (Прим. автора к немецкому переводу).

отдельных паев (die eigentlichen Angriffspuncte der chemischen Verwandtschaftskräfte) [27], а не расположение атомов в пространстве. Считая определение конституции одной из главных задач химии, Кольбе в то же время сомневается, чтобы определение расположения атомов в пространстве могло когда-либо сделаться доступным. Становясь на эту точку зрения, он естественно считает невозможным принимать несколько рациональных (выражающих конституцию) формул для одного тела. Очевидно, что под именем конституции Кольбе разумеет то, что названо выше химическим строением [28], и в этом смысле нельзя не согласиться с мнением его о рациональных формулах: химическое отношение между элементарными паями не может быть различно в одном и том же теле. Это отношение (химическое строение, конституция) определяет химические свойства тела, его превращения и проч. Возможность судить, по химическим свойствам тел, о конституции в этом смысле, не отрицал и Лоран [29]. Наконец, сам Жерар, так сказать, невольно допускает ее: например, стараясь истолковать соединение эфилена C_2H_4 с хлором, как двойное разложение, он говорит, что при взаимнодействии этих веществ, образуются C_2H_3Cl и HCl, которые и остаются соединенными, а такой взгляд очевидно предполагает [(кажущееся невозможным по принципу химического строения, ср. § 28)] содержание (предсуществование) сложного тела — хлороводорода, в более сложной частице — в хлористом эфилене $C_2H_4Cl_2$. Между тем, если понимать конституцию, как расположение атомов в пространстве, то несостоятельность изучения химических реакций, для ее определения, понятна: например, в состав того же хлористого эфилена входит два объема [30] хлора и 2 объема эфилена и при соединении образуется 2 объема пара хлористого эфилена, т. е. происходит уменьшение объема наполовину, причем атомы, если они и удержали свое относительное расположение, очевидно, должны сблизиться.

Всего страннее то, что и после определения конституции, которое дал Кольбе, последователи Жерара продолжали

понимать по прежнему это слово, даже и тогда, когда его употреблял Кольбе. Недоразумение это и до сих пор мешает слиянию теоретических понятий, в сущности весьма сходных.

Кольбе старался удержать понятие о радикалах в его прежнем смысле и сохранить электрохимические и дуалистические взгляды. Отрицая типические воззрения Жерара, он долго отрицал многие из частичных формул и даже ныне не принял их вполне. Замещения, как факт, не могли быть не приняты Кольбе; воззрения, на них основывающиеся, были даже развиваемы им подчас, быть может, с недостаточной осмотрительностью.

Многоосновность

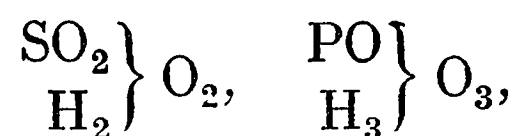
60. Между тем, как теоретические взгляды сменялись один другим, совершенствуясь и расширяясь, развивалось более и более понятие о многоосновности.

Еще во времена Берцелиуса известны были кислоты, которых формула, содержа некоторые составные части в нечетном числе паев, не могла делиться; а между тем, эти кислоты, взятые в количестве, выраженном формулой, требовали более одного пая щелочи для полного насыщения; Берцелиус обозначил их названием *многоосновных*. Позже, Либих развил понятие об этих кислотах в так называемую теорию многоосновных кислот и принял за многоосновные даже некоторые из таких кислот, формула которых могла подвергнуться делению. Соображения, руководившие Либихом в его заключениях, не были формулированы им с достаточной определенностью, в виде общего правила, и это заставило Лорана сказать (в Méthode de chimie), что основность кислоты определяется авторитетом того химика, которому принадлежит мнение о ней. Жерар первый указал на признаки, всегда могущие служить основанием для суждения об основности кислот [31], и Лоран принял его взгляды. Само собой разумеется, что воззрения эти развивались в связи с постепенным уяснением понятия о частице,

и что, собственно говоря, определение основности сводится [в большинстве случаев] на определение величины частицы.

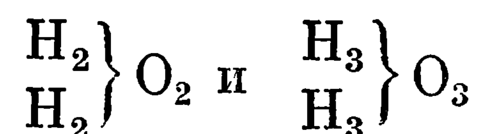
Удвоенные, утроенные типы

Выражая одноосновные кислоты, как производные от типа воды $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, например, азотную кислоту — формулой $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, уксусную кислоту — формулой $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, Жерар и его последователи принуждены были для двуосновных кислот принимать удвоенный тип. Вместе с этим обозначением, естественно развилось и понятие о существовании таких радикалов, которые замещают более одного пая водорода (эквивалентны 2-м или более паям H) и которые Жерар назвал двуатомными, трехатомными [(двухвалентными, трехвалентными)]. Например, серная кислота, обыкновенная фосфорная кислота, получили формулы:



$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

отнесенные к типам:



$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и } \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Эквиваленты Лорана и Жерара

61. **Рассматривая металлические** окислы, требующие более одного пая одноосновной кислоты, для образования соли, Лоран и Жерар предложили сначала принимать разные эквиваленты для одного и того же металла — брать постоянно количество его, эквивалентное одному паю H. Они пришли, таким образом, к обозначению, например, солей закиси железа формулой $\left.\begin{matrix}Fe\\R\end{matrix}\right\}O$, а солей окиси — формулой $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$, где R представляет радикал одноосновной кислоты, а $fe = \frac{2}{3}Fe$.

В самом деле, в солях окиси, требующей для насыщения 3-х паев [32] одноосновной кислоты, Fe_2 эквивалентны 3-м паям H, а в солях закиси, Fe эквивалентен 1-му паю H. Железо в солях закиси обозначено было названием ferrosum, а железо с эквивалентом, одною третью меньшим, в солях окиси — названием ferricum. Точно так же различили manganosum и manganicum, cuprosum и cupricum и проч. Очевидно, что здесь рассматривались только эквивалентные количества, а понятие о частице оставалось в стороне. Мы знаем ныне, что формула $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$ солей окиси железа выражает не частичное, а меньшее количество вещества, но данные, и теперь еще не вполне достаточные для суждения о величине частицы в подобных случаях, в то время еще не существовали.

Многоатомность [33]

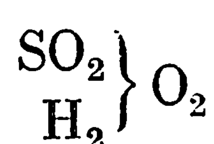
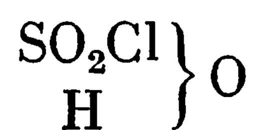
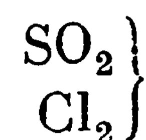
62. Вскоре, однако же, понятие о значении многоосновных кислот и многокислотных оснований — таких, которых частицы требуют более одного пая одноосновной кислоты для насыщения — выяснилось и расширилось. Замечено было, что есть много веществ, которых частицы требуют, для известных двойных разложений, более одной частицы других тел. Так, например, частица глицерина, представляющего, по химическому характеру, аналог винного алкоголя, может подвергаться двойным разложениям, в которых участвуют три частицы одноосновных кислот, между тем как винный алкоголь, в соответствующих случаях, реагирует только с одной частицей одноосновной кислоты. Вместе с тем, начали вообще отличать частицы, требующие для реакции более одной частицы других веществ, и обозначая это свойство общим названием [*поливалентности*] *многоатомности* [34], оставили термин *многоосновность* для одних кислот,— для обозначения [словами двухосновная, трехосновная кислота], наибольшего количества паев металла [35], входящего в состав соли. Факты, добытые класси-

ческими исследованиями Вюрца, Бертло над многоатомными алкоголями, легли в основание этих новых воззрений.

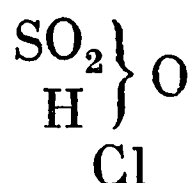
Смешанные типы

63. Между тем, для выражения состава массы новооткрытых веществ, продолжали употреблять типические формулы, и таким образом пришли невольно к так называемым смешанным типам, в которых утратились ясность и простота, составлявшие одно из главных достоинств типических формул. Для серной кислоты $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ известно, например, производное — хлористый сульфурил SO_2Cl_2. Вещество это может быть выражено формулой, произведенной от типа $\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, но существует еще производное $SHClO_3$ [36], стоящее между серной кислотой и хлористым сульфурилом, представляющее серную кислоту, где не оба водяных остатка, как в хлористом сульфуриле, а один только замещен паем хлора:

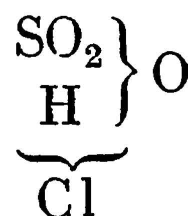
серная кислота, промежуточное тело, хлористый сульфурил

Чтобы удержать типическое воззрение, пришлось, для промежуточного вещества, взять смешанный тип и принять, что двуатомный радикал сульфурил $(SO_2)''$ замещает, в этом типе, два пая водорода. Некоторые химики, для случаев, где Cl является замещающим водяной остаток (HO), предложили формулы такого вида:



или



По мере того, как размножалось число многоатомных производных, приходилось, следуя такому принципу, принимать новые разнообразные и многочисленные смешанные типы. Этот взгляд, предложенный Уильямсоном и Одлингом и проводимый Кекуле [далее в различных статьях и в первых выпусках] его Lehrbuch, остался мало распространенным.

Механические или углеродистые типы

64. Необходимость смешанных типов, к которым невольно пришли последователи Жерара, уже служила доказательством недостаточности типических воззрений. Недостаточность эта обозначалась все ярче и ярче, по мере умножения фактов, относящихся к многоатомным веществам. Скоро замечено было, что вещества, причислявшиеся по Жерару к различным типам, обладающие различным химическим характером, но содержащие одинаковое количество известной составной части (например — члены одного и того же генетического ряда) [37], весьма удобно группируются около какого-либо простейшего соединения этой именно составной части, принятого за тип. Это был возврат к механическим типам Дюма, остававшимся до этого времени полузабытыми.

Для органических соединений, в которых уголь представляет наиболее существенную составную часть, типом послужили углеводороды, как простейшие из органических соединений, и потому типы эти назывались иногда углеродистыми. Следуя типам Жерара, например, винный алкоголь, хлористый эфил и хлористый эфилен писали:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

и производили их от типов:



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

С точки зрения углеродистых типов, все эти три тела рассматривались, как происшедшие от углеводорода C_2H_6 и получали формулы:

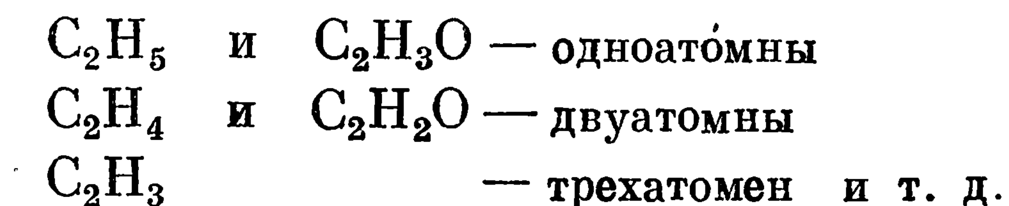


$$C_2H_5(HO)', \quad C_2H_5Cl, \quad C_2H_4Cl_2.$$

Угольная кислота и окись углерода, как типы, по Кольбе

В то же время, углеводород C_2H_6 может быть сам рассматриваем, как $CH_3(CH_3)$, т. е. как происшедший чрез замещение пая водорода в болотном газе CH_4 радикалом мэфилом CH_3. Далее, болотный газ может быть сравнен с углекислотой, если дать ей формулу CO_4, принимая $O = 8$. Таким образом, большинство органических веществ может быть рассматриваемо как соединения, происшедшие чрез замещение кислорода в угольной кислоте, или (если они непредельны) в окиси углерода CO_2, принимая также $O = 8$. Такой взгляд вскоре развит был Кольбе, отличающим, в угольной кислоте, половину кислорода под названием экстра-радикального [от другой половины (интра-радикального кислорода)] и дающим ей согласно тому формулу $(C_2O_2)O_2$ (где $C = 6$ и $O = 8$). Истинная величина кислородного пая, с его двуатомностью, при этом была упущена из виду, что повело впоследствии к ошибочным выводам.

65. Далее, исследования показали, что между составом радикалов и их атомностью — способностью замещать, при двойных разложениях, определенное число паев водорода — существует известная связь, что атомность радикала увеличивается по мере выделения из него водорода или других составных частей; например:



C_2H_5 и C_2H_3O — одноатомны
C_2H_4 и C_2H_2O — двуатомны
C_2H_3 — трехатомен и т. д.

Переход отсюда к новейшим воззрениям был легок, и в самом деле, выводы об атомности элементов, о зависимости

от нее атомности остатков, о способности паев углерода соединяться между собой, с потерей части их атомности, не заставили долго ждать себя: Кекуле и Купер первые выразили ясно эти мысли.

Учение о пределах

Вместе и рядом с уяснением атомности элементов, развивалось понятие о предельности, выступавшее все рельефнее, по мере накопления новых фактов. Увлекаясь идеей двойного разложения, на которой типы по преимуществу основывались, Жерар считал этот вид реакций почти единственным и общим способом превращения всех веществ и во всех случаях; вместе с тем, существование частиц, способных к прямому соединению — настоящих радикалов в смысле дуалистическом, оставалось почти незамеченным. Но теперь, факты прямого соединения начали размножаться, и обратили на себя общее внимание. Ближайшее рассматривание состава частиц, способных соединяться, и сравнение его с составом частиц, не способных к соединению, повели к общим выводам, выразившимся, при помощи понятия об атомности, в учении о пределах, изложенном выше [38]. В развитии его принимали [участие] весьма многие химики, между которыми можно указать, например, на Менделеева и Кагура.

Недостаточность углеродистых типов и типических воззрений вообще

66. В то же время, нетрудно было заметить и то, что углеродистые типы настолько же недостаточны, как и типы Жерара. В самом деле, в известных случаях, углеродистые типы также приходится удвоять, утроять подобно прежним, и ясность выражения от этого терпит. Например: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, по Жерару, оба представляют тип $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, а углеродистый тип C_2H_6

приходится удвоить для выражения состава второго вещества. В типе $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ могут один, два и все три пая водорода быть замещены группой C_2H_5; каждое из этих [трех] производных естественно может быть отнесено к типу $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, но первое производное может быть причислено также к типу углеводорода C_2H_6 и написано $C_2H_5(NH_2)'$; если же к типу того же углеводорода причислить соединения, где в аммиак, дважды или трижды, вошел радикал C_2H_5 на место водорода, то пришлось бы тип C_2H_6 удвоить и утроить. Но в то же время, существуют, например, производные $C_2H_4(NH_2)'_2$, $C_2H_4(HO)'_2$ и промежуточное производное $C_2H_4(NH_2)'(HO)'$, которые удобно производятся от углеродистого типа C_2H_6, а при сведении их к типам Жерара требуют удвоенных типов $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и смешанного типа $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$ так, что опять теряется простота и ясность выражения. Далее, существует, например, случай, где в воде один пай водорода замещается радикалом C_2H_5, а другой пай водорода — радикалом C_5H_{11} так, что получается тело $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$. Спрашивается: к типу какого углеводорода — C_2H_6 или C_5H_{12} причислить это тело? Между тем ясно, что оба углеводорода, с одинаковым правом, могут быть приняты за тип. Недостаточность всех типических воззрений сделалась таким образом очевидна, и при помощи уже ясно выраженного понятия об атомности элементов, оставалось сделать один шаг, чтобы

перенести понятие о типах на более широкое понятие об усложнении частиц, производимом многоатомными элементами вообще. Логическая необходимость повела отсюда, как показано было выше, к понятию о способе химической связи между элементарными паями в сложных частицах,— к химическому строению [39]. Вместе с тем, стало ясно, что истинный смысл и главная заслуга типов Жерара заключается в выражении ими усложнения частицы, производимого дву- и трехатомными паями,— что принятие смешанных типов, как отвлеченных и сложных формул, которые сами по себе, без сравнения с производными от них телами, ничего существенного не выражают и не уясняют,— вызвано было скорее привычкой к типическим формулам, чем действительной потребностью науки.

Состояние теоретических воззрений в 1863 г.[40]

67. Обобщения, изложенные в предыдущем отделе *, проглядывали, более или менее, почти во всех воззрениях, высказываемых различными учеными в то время **. Однако, они еще не были приняты вполне и проводимы с достаточной последовательностью. Два различные рода этих воззрений, или лучше сказать — воззрений, которые считаются различными их авторами, но в сущности расходятся преимущественно по

* Эти обобщения — принцип химического строения — положены, как кажется, в основание идей и формул Купера (1858 г.). Они были яснее формулированы в 1861 г. (см. Бутлеров. Einiges über die chemische Structur der Körper, Z. f. Ch., *1861*, 449. Доклад на химич. секции 36-го собрания немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере) [41]. Правда, и до того времени появлялись попытки вывести, например, формулы некоторых алкоголей путем замещения водорода в мэфиле и т. д. (ср. прим. к § 46) [42], но необходимость и возможность суждения о *способе связи всех* атомов, находящихся в частице, при этом еще не сознавались. (Прим. автора к немецкому переводу).

** Эти параграфы были написаны в 1863 г. Они имели заглавие в русском оригинальном издании «*Современное* состояние и т. д.» (Прим. автора к немецкому переводу).

способу выражения*, изложены в учебниках Кольбе и Кекуле **.

Последний, следуя воззрениям Жерара, развивая их и добавляя новыми понятиями об атомности элементов и проч., дошел, вследствие желания сохранить типические взгляды, до смешанных типов, которых недостаточность и бесполезность едва ли требуют доказательств после всего того, что сказано выше. Стараясь удержать понятие о рациональных формулах, как формулах превращений (а не конституции или химического строения), Кекуле считает возможными различные рациональные формулы для одного и того же тела. Принимая конституцию в смысле расположения атомов в пространстве, он думал даже, что выражение ее формулами, располагающимися на плоскости бумаги, невозможно. Между тем, не трудно понять, что если б было доказано, что расположение атомов в пространстве условливает их взаимную химическую зависимость, и если бы определение этого расположения было доступно, то нашлись бы [математические] формулы для его выражения, как находятся они в математике, для определения положения точки в пространстве.

В то же время, введя раз понятие об атомности элементарных паев и зависимости от нее атомности сложных групп, Кекуле не мог не допустить, что рациональные формулы часто выражают не одни реакции, к которым тело способно, а нечто большее. В самом деле, то тут, то там, во [2-м выпуске] сочинения Кекуле довольно ясно, хотя отрывочно, выражается понятие о химической зависимости между отдельными паями в частице (о конституции в смысле Кольбе, — о химическом строении) — понятие, прямо противоречащее употреблению нескольких формул для одного и того же вещества. Вместе

* Ср. Бутлеров. Ueber die Erklärungsweisen der Isomerie, Z. f. Ch., *1863*, 500. (Прим. автора к немецкому переводу).

** Все сказанное ниже относится к четырем первым выпускам учебника Кекуле (1-му тому и первой половине 2-го тома). (Прим. автора к немецкому переводу).

с тем, Кекуле оставался не всегда последовательным понятию об атомности элементарных паев, и между рациональными формулами, которые он дал различным телам, встречаются иногда изображающие их в виде соединения двух предельных частиц *.

68. Кольбе, с своей стороны, употреблял формулы в смысле конституции (химического строения). Он был поборником прежних понятий — ожесточенным противником унитарной теории и типических воззрений вообще, но факты дали и ему почувствовать свою власть: многие из частичных формул (эфиров, ангидридов, одноосновных кислот и пр.), которые Кольбе долго отвергал, были им приняты, и он сам выразил особый типический взгляд на органические вещества (см. § 64), — взгляд, недалеко отстоящий от механических типов Дюма, которые Кольбе считал прежде игрой в формулы, едва ли заслуживающей места в учебнике. Атомность элементов, которая собственно и составляет действительный смысл механических типов, зависимость от нее атомности радикалов и понятие о предельности также вошли в круг теоретических воззрений Кольбе, и несмотря на то, он остался верен прежним паям угля, кислорода (C = 6, O = 8) и проч. и прежней формуле воды (HO = 9). Кольбе признал, что углерод входит в состав органических веществ, по меньшей мере, в числе двух паев, — называет $C_2 = 12$ карбонилом, но не уступает требованиям последовательности, когда дело касается кислорода и его аналогов. Он предполагает присутствие воды (HO = 9) в составе всех тел, содержащих (по принятому в предыдущем взгляду) водяной остаток, и принимая O = 8, в то же время, вопреки понятию об атомности, лишает себя возможности объяснить — какою химическою связью эта вода удерживается в частицах, чем соединены два радикала в эфирах и проч. Уксусная кислота будет, например, по Кольбе $HO.C_2H_3(C_2O_2)O$ [43]. — Далее, это

* Ср. Бутлеров. Ueber die Erklärungsweisen der Isomerie (Прим. автора к немецкому переводу).

ведет Кольбе к ложному взгляду на водяной остаток (по Кольбе — радикал *оксил*), как на перекись водорода или ее изомер. Правда, приняв O = 16, Кольбе лишился бы возможности производить тела от окиси углерода и углекислоты (см. § 64), как типов, но ясно, что в формулах, которые он дает этим веществам ($C_2O_2 = 28$, $C_2O_4 = 44$), паи кислорода (O = 8) являются только представителями единиц сродства, и формулы CH_2 (ипотетический мэфилен) и CH_4 (болотный газ), или знаки C'', C^{IV} были бы также вполне достаточны для отнесения к ним, как типам, различных сложных веществ.

Приняв сначала замещение как факт — по необходимости, Кольбе сам развивал этот взгляд и, увлекаясь, так сказать, наружностью формул, оставлял иногда на втором плане [суждение о пунктах приложения сродства (ср. § 59)] конституцию (химическое строение), понятие о которой служило исходной точкой его воззрений. Выводы, к которым приводили Кольбе формулы замещения, не всегда подтверждались опытами.— Для того, чтобы взгляды Кекуле и Кольбе слились в один, недоставало почти только того, чтобы первый с большей решительностью проводил принцип химического строения и чтобы второй принял действительный пай кислорода O = 16. Определеннее, последовательнее других и вполне отчетливо проводил [в это время] принцип химического строения Эрленмейер в своих отдельных статьях, касающихся различных вопросов, интересных в теоретическом отношении.

69. Ко всему сказанному остается прибавить, что если некоторые из остальных химиков и выражали вкратце свои воззрения, то все они более или менее приближались к принятым в этом сочинении. Например, из числа авторитетов науки, Вюрц, по поводу своих исследований над углеводородами, указал на возможность объяснить их изомерию соображениями, подобными изложенным в § 46-м [44]. Другие ученые, также по поводу исследований, ими произведенных, излагали воззрения, в которых ясно отражались те же понятия о химическом строении, но понятия эти формулировались ими как-то

нерешительно и неопределенно. Так, например, Гейнц, встречаясь с радикалами, заключающими водяной остаток и т. п., изображает их формулами типическими и называет *типическими* радикалами; Вислиценус вместо того, чтобы положительно говорить о нахождении в частице окисленного водорода (водяного остатка) и о кислотном характере, который водород принимает, когда кислород, с ним соединенный, соединяется другой единицей своего сродства с группой CO (см. § 45), говорит об *отрицательном* значении сродства группы CO (negative Aequivalenzwerth), об удовлетворении этого сродства в *смысле водного типа* (im Sinne des Wassertypus), т. е. водяным остатком. Наконец, [были и] есть [еще теперь] химики, как например, Бертло, которые почти вовсе отвергают теоретические взгляды и употребляют преимущественно эмпирические формулы.

Современное состояние теоретических воззрений

69а. Истинное значение и необходимость принципа химического строения сознавались все более и более в течение четырех последних лет, и некоторые теоретические следствия его, именно касающиеся вероятного существования того или другого случая изомерии, были обсуждены с различных сторон. Даже выражения «строение» (вместо «конституция»), «формулы строения» (вместо «рациональные формулы») приобрели некоторое право гражданства в науке. В то же время постепенно оставляли применение типов *. Выводы, основывающиеся на принципе химического строения, в большинстве случаев были подтверждены вполне фактами, и едва ли ошибется тот, кто будет утверждать, что этот принцип, приведший уже к открытию некоторых интересных фактов, позволяет предвидеть в ближайшем будущем новые, далеко

* Также в последних, появившихся после 1863 г., выпусках учебника Кекуле не встречается более типов.

не лишенные важности, открытия.— В настоящее время еще встречаются у сторонников принципа химического строения лишь небольшие несогласия во взглядах, большинство которых таковы, что существующие факты едва ли достаточны для их примирения. В таком положении, например, находится вопрос о принятии различия отдельных единиц сродства у многоатомных паев. С одной стороны, некоторые из химиков (Эрленмейер), считавшие вышеупомянутое допущение необходимым и защищавшие его до последнего времени, предпочитают теперь оставить его до поры до времени в стороне. В самом деле, изомерия таких тел, частица которых допускает только *один* случай химического строения, нуждается еще в дальнейших доказательствах. С другой стороны, как кажется, другие химики склонны принять такое допущение. Если обратиться к некоторым предположениям относительно ожидаемых случаев изомерии, стоящих в противоречии с фактами или не вполне согласующихся с до сих пор установленными явлениями, то действительно оказывается, что эти предположения, хотя и не вполне ясно обоснованные их авторами, на самом деле опираются на допущение различия в отдельных единицах сродства многоатомных паев, принцип же химического строения остается при этом в стороне. Сюда относится, например, предположение Кекуле о существовании трех алкоголей $C_3H_7(HO)$ *, предположение Кольбе об изомерии некоторых кетонов и пр. Но в то же время, предсказания Кольбе о случаях изомерии в алкоголях, формулы которых могли быть выведены путем замещения и которые все-таки стоят в полном согласии с принципом химического строения (ср. § 46), подтвердились блестящим образом фактами.

Далее, существует также различие во взглядах на взаимную связь углеродных паев в непредельных частицах.

---

* Kekulé. Constitution der aromatischen Verbindungen, Z. f. Ch., 1865, (N.F.), *1*, 181, прим. и табл. Ср. также Erlenmeyer. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin, Ann., 1866, *139*, 217, прим.

Некоторые химики (Франкланд, Крум-Браун и др.) охотнее допускают, что, на самом деле, в частице не существует свободных единиц сродства и что две, принадлежащие одному и тому же углеродному паю, единицы сродства не могут насыщать друг друга. Таким образом, например, по этому воззрению, немыслима частица $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$, и эфилен C_2H_4 должен иметь строение $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$. Напротив того, другие, например, Лотар Мейер *, недавно высказали мнение, что допущение (сделанное уже несколько лет тому назад в оригинальном издании этого сочинения) ненасыщенных сродств гораздо лучше отвечает поведению веществ[46]. Третьи (Г. Л. Бурф) предпочитают существование непредельных частиц, например, углеводородов, объяснять тем, что в них один или несколько паев углерода обладают низшею, но всегда парною атомностью и при насыщении частицы приобретают высшую атомность. По этому воззрению, этилен C_2H_4 имеет строение $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$ и один пай углерода в нем двуатомен, другой четырехатомен; строение $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ и другие аналогичные случаи, согласно этому взгляду, невозможны, так как при этом углеродные паи являлись бы трехатомными. Этому воззрению, однако, противоречат факты (именно действительное, ныне фактически доказанное, существование бутилена $C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \end{cases} = C_4H_8$)[47].— Вообще, большинство подобного рода воззрений относится к области ипотез, и принятый в этом сочинении взгляд повидимому постольку заслуживает предпочтения, поскольку он оставляет простор для дальнейших воззрений на теоретически-возможные случаи изомерии.

---

* Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls, Ann., 1866, *139*, 285.

2

СООБЩЕНИЕ ОБ ИОДИСТОМ МЕТИЛЕНЕ

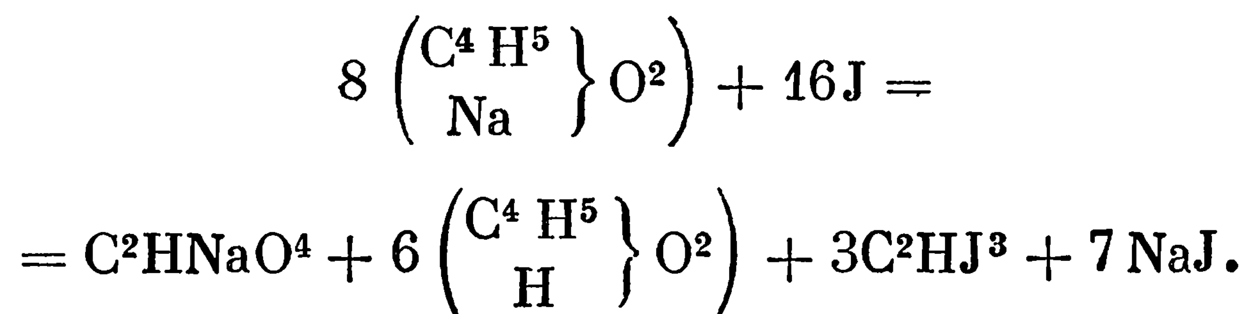
Annales de chimie et de physique, 1858, [3], *53*, 313—321

Считается, что этилат натрия[1] $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2$ — соединение, получаемое при взаимодействии алкоголя с натрием, обладает конституцией гидроокиси натрия $\left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O^2$. Я подумал, что было бы интересно сравнить действие иода на оба эти соединения, и потому изучил действие его на этилат.

Если прибавлять небольшими порциями иод в порошке к кристаллическому этилату натрия, то тотчас возникает бурная реакция с выделением тепла: масса частично разжижается и окрашивается в коричневый цвет; однако несколько мгновений спустя, как только весь добавленный иод войдет в соединение, эта окраска исчезает. Если продолжать добавлять иод, то, в конце концов, получается густая желтая масса.

Для того чтобы разложение этилата было полным и чтобы сохранилась коричневая окраска, свидетельствующая о наличии свободного иода, надо на каждый эквивалент этилата применять более одного эквивалента иода. При нагревании смеси на водяной бане отгоняется алкоголь, содержащий в растворе тяжелое маслянистое вещество, которое может быть выделено добавлением воды. При обработке водой остатка после перегонки последний в значительной части растворяется и остается лишь образовавшийся иодоформ. Водный раствор содержит иодистый натрий и формиат натрия, но вовсе не содержит иодата натрия. Выпаривая этот раствор и перегоняя остаток

солей с винной кислотой, можно обнаружить в дестиллате наличие муравьиной кислоты реакцией ее с солью серебра. В то же время при этой реакции алкоголь, очевидно, получается обратно, что, несомненно, можно выразить уравнением:



$$8\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2\right)+16J=$$

$$=C^2HNaO^4+6\left(\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right)+3C^2HJ^3+7NaJ.$$

Если взять один эквивалент иода на каждый эквивалент этилата и производить перегонку почти досуха, то в отогнанной жидкости получается довольно значительное по сравнению с остающимся в осадке иодоформом количество масла; наоборот, иодоформ оказывается в избытке, если желтую массу обрабатывать водой непосредственно без предварительной перегонки.

Эти наблюдения, повидимому, показывают, что маслянистое вещество является лишь побочным продуктом, получающимся в результате действия этилата на иодоформ. Мне и предстояло изучить, в чем заключается это действие. К иодоформу в порошке, содержащемуся в большой длинногорлой колбе, приливается понемному раствор этилата натрия средней концентрации, полученный растворением натрия в довольно значительном количестве абсолютного алкоголя. Для того чтобы реакция началась, смесь необходимо подогреть, поместив колбу на несколько мгновений в водяную баню. Вскоре начинается бурное кипение массы, которое, однако, не сопровождается выделением газа. Когда реакция закончится и жидкость не даст более щелочной реакции, приливают новую порцию раствора этилата, снова подогревают и продолжают поступать так до тех пор, пока не будет израсходовано около 3 эквивалентов этилата (вычисляемых по количеству растворенного натрия) на один эквивалент иодоформа. В этот момент жидкость показывает слабую, но устойчивую щелочную реакцию; ее нагре-

вают еще в течение нескольких минут, а затем разбавляют водой. Таким образом получается желтовато-молочная жидкость; через несколько мгновений можно наблюдать осаждающееся на дне сосуда коричневое маслянистое вещество. Если реакция проведена правильно, масло содержит мало посторонних веществ; но если нагревание проводилось слишком долго или если этилат применялся в слишком большом избытке, то маслянистое вещество оказывается смешанным с коричневым порошкообразным и нерастворимым в спирте продуктом разложения. Наоборот, если нагревание было слабым и непродолжительным и этилат добавлялся в недостаточном количестве, то остается непрореагировавший иодоформ.

Наличие избытка щелочи, повидимому, также мешает маслу выделиться; в этом случае его легко осадить добавлением нескольких капель кислоты. По прошествии 24 час. все масло осаждается, и водный раствор становится прозрачным. Его декантируют, а масло промывают и очищают перегонкой с водяным паром, с которым оно легко отгоняется.

Полученное таким образом вещество совершенно тождественно маслу, получаемому воздействием иода на этилат натрия; я убедился в этом при помощи анализа. Подвергнутое перегонке, оно кипит около 181°, но в то же время происходит частичное разложение с потерей иода. Перегнанная часть сохраняет окраску. Во время перегонки температура быстро поднимается, между тем как остаток окрашивается все сильнее и сильнее.

После перегонки с паром и сушки над плавленым хлористым кальцием полученное таким образом вещество обладает следующими свойствами: это — желтоватое масло, сильно преломляющее свет и обладающее своеобразным свойством лишь незначительно смачивать стекло; его запах аналогичен запаху хлороформа и в то же время напоминает запах иодистого этила; вкус — определенно сладкий. Это наиболее плотное из всех жидких органических веществ. Его плотность при +5° равняется 3,342; при +2° оно представляет собой кристаллическую

массу, состоящую из крупных блестящих пластинок, которые расплавляются лишь при +5°. Начавшееся при этой температуре застывание продолжается до +3°. В момент кристаллизации отмечается очень значительное уменьшение объема. Коэффициент расширения этого вещества также очень велик: 0,9645 гр. заполняют при 100° тот же объем, который заполняется 1,0407 гр. при 5°. Считая эти цифры лишь приблизительными, я не решаюсь вывести из них коэффициент расширения. На это вещество не действуют ни водный раствор едкого кали, ни кипящая азотная кислота средней концентрации.

Анализ привел к формуле



$$C^2H^2J^2,$$

указывающей на *иодистый метилен*, гомолог жидкости голландских химиков — первый член этого ряда.

I. 0,6690 гр. вещества дали 0,1200 углекислоты и 0,0500 воды. 0,3895 гр. вещества дали 0,6870 иодистого серебра.

II. 0,6200 гр. вещества дали 0,1040 углекислоты и 0,0480 воды. 0,6540 вещества дали 1,1580 иодистого серебра.

Эти цифры дают в процентах:

	Опыты		Теория	
	I	II		
C	4,88	4,56	C^2	4,47
H	0,82	0,85	H^2	0,74
J	95,30	95,68	J^2	94,77
				99,98

В этих двух случаях вещество содержало немного свободного иода. Первый анализ относится к порции вещества, полученной в результате реакции иода с этилатом натрия и очищенной перегонкой с паром; второй — к веществу, полученному в результате непосредственного превращения иодоформа.

Некоторые химики, повидимому, догадывались о существовании иодистого метилена, но его состав был неизвестен. В 1824 г. Серрула * описал вещество, полученное воздействием пятихлористого фосфора на иодоформ и названное им протогидроиодюром углерода. Если судить по свойствам, приведенным Серрула, это вещество, повидимому, тождественно с иодистым метиленом.

Несколько месяцев назад Брюнинг опубликовал в «Annalen der Chemie und Pharmacie» результаты работы, проведенной им в лаборатории Штреккера; он описывает продукт, полученный воздействием алкогольного раствора едкого кали на иодоформ. Этот продукт обладает всеми свойствами иодистого метилена: он имеет ту же плотность (3,345), ту же точку кипения (181—182°), те же количества углерода и водорода по данным анализа. Но количество иода, найденное Брюнингом, слишком мало, что заставляет его предложить формулу



$$C^2HJ^2O,$$

маловероятную для уплотнения, отвечающего 4 объемам пара.

Поскольку в моем распоряжении не было достаточного количества вещества, я не мог определить плотность пара, почти одинаковую для обеих формул. Плотность, установленная Брюнингом (9,55), ближе подходит к теоретически вычисленной плотности, требуемой его формулой, чем к плотности, соответствующей моей формуле; однако если учесть свойство вещества частично разлагаться под воздействием тепла, то результатам, выведенным из плотности пара, не следует придавать слишком большого значения.

Желая выяснить природу веществ, образующихся одновременно с иодистым метиленом, я выпарил водный раствор, декантированный с масла. Убедившись в том, что помимо иодистого натрия он содержал также соли летучих органических

* Ann. chim. phys., 1824, (2), *25*, 311.

кислот, я подверг перегонке остаток с избытком винной кислоты. Перегнавшаяся жидкость была очень кислой, и на ее поверхности были видны следы масла. Нейтрализованная баритовой водой, она оставляла при выпаривании остаток соли, который мне не удалось получить в кристаллическом виде. Однако определение углерода, водорода и бария дало результаты, позволяющие предположить наличие летучих жирных кислот ряда $C^nH^nO^4$.

0,6025 гр. вещества дали 0,6875 углекислоты и 0,2535 воды.
0,6660 гр. вещества дали 0,4440 сернокислого бария

В процентах:

C	31,12
H	4,66
Ba	39,18
O	25,04
	100,0

Бариевая соль, перегнанная с фосфорной кислотой, дала кислую жидкость, а когда остаток достиг определенной концентрации, на ней всплыл тонкий слой маслянистой кислой жидкости. Полученная в результате перегонки жидкость, нейтрализованная углекислым натрием, выпаренная и осажденная азотнокислым серебром, дала соли серебра, при анализе которых были получены следующие цифры:

Количество соли	Количество серебра	Теория: для капроновой кислоты	Теория: для валериановой кислоты
0,0475	0,0235	0,0245	0,0230
0,0105	0,0050	0,0054	0,0050

Эти результаты не оставляют сомнения в наличии жирных кислот значительного молекулярного веса, отвечающего, по крайней мере, валериановой кислоте. С другой стороны, в кис-

лой жидкости, получающейся в результате перегонки, было установлено наличие муравьиной кислоты. Мне кажется, что это синтетическое образование молекул, содержащих по меньшей мере C^{10} или даже C^{12}, во время реакции между двумя телами, молекулы которых содержат C^2 и C^4, при температуре не выше 100°, заслуживает внимания [2].

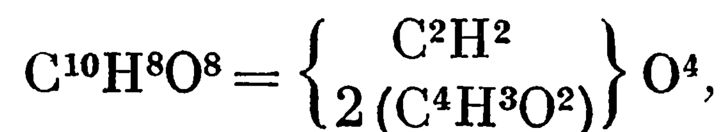
После того как состав иодистого метилена был установлен, надо было исследовать поведение этого вещества при двойном обменном разложении. Для этого было избрано уксуснокислое серебро, действие которого на вещества ряда $C^n H^n Cl^2$ можно было предвидеть на основании работ Вюрца.

Один эквивалент иодистого метилена был смешан ровно с двумя эквивалентами уксуснокислого серебра и с небольшим количеством кристаллизующейся уксусной кислоты по общему методу, предложенному Вюрцем. Нагревание этой смеси до 100° тотчас приводит к обменному разложению. Выделения газа не наблюдается и вскоре соль серебра превращается в желтоватую массу иодистого серебра. После нагревания в течение нескольких часов смесь обрабатывают эфиром, фильтруют и, отогнав эфир на водяной бане, перегоняют остаток с термометром. Во время перегонки температура постепенно поднимается до 170°; при этой температуре отгоняется маслянистый продукт. Хотя он и образуется в результате легко протекающей реакции, тем не менее он весьма упорно удерживает последние следы содержащего иод вещества. Его удается удалить лишь после нескольких последовательных перегонок с небольшими количествами уксуснокислого серебра.

Полученное таким образом вещество, кипящее при 170°, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, более плотную, чем вода; будучи прилито к воде, это вещество сначала погружается на дно сосуда, а затем полностью растворяется, если количество воды довольно значительно и если смесь подвергать перемешиванию. Это вещество обладает ароматическим вкусом, сначала слабым, но становящимся вскоре острым, напоминающим перец. Вначале его запах напоминает

запах уксусной кислоты, но, спустя некоторое время, он становится чрезвычайно острым и резким, в особенности, если жидкость нагрета.

Формула этого вещества такова:



$$C^{10}H^8O^8 = \left\{ \begin{matrix} C^2H^2 \\ 2\,(C^4H^3O^2) \end{matrix} \right\} O^4,$$

она доказана анализом и разложением щелочами. Это *диацетат метилена*. Действительно, анализ дал:

0,2165 гр. вещества, 0,3555 углекислоты и 0,1215 воды.

В процентах:

Опыт		Теория	
C	44,75	C^{10}	45,45
H	6,23	H^8	6,06
O	49,02	O^8	48,48
	100,0		99,99

Правда, полученные цифры не совсем соответствуют теории, но, поскольку другая формула недопустима, я считаю возможным признать анализ убедительным.

Все попытки определить количество уксусной кислоты в этом соединении посредством его разложения баритовой водой и определения бария в виде сульфата дали слишком высокие результаты, что объясняется последующим разложением метильной группы, которая должна была бы высвободиться. В самом деле, вещество легко растворяется в щелочных растворах и вступает в бурную реакцию с твердым едким кали, причем образуется щелочной ацетат с примесью формиата. Посредством этой реакции получить гликол $C^2H^4O^4$ не удалось.

Испытание других методов получения этого гликола, а также изучение производных, которые можно будет получить

посредством воздействия различными реактивами на иодистый метилен, составят предмет моих последующих исследований.

Наличие в иодистом метилене $C^2H^2J^2$ двухатомного радикала C^2H^2 завершает ряд простейших радикалов, содержащих 2 эквивалента углерода. Эти радикалы следующие:

Одноатомный метил C^2H^3
Двухатомный метилен C^2H^2
Трехатомный формил C^2H

Ясно, что в этом ряду, как и у гомологичных, более сложных радикалов, основность увеличивается вследствие потери эквивалентов водорода.

В заключение считаю своим долгом выразить признательность г-ну Вюрцу, в лаборатории которого проведены эти исследования и благожелательными советами которого я руководствовался во время моей работы.

3

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛЕНА[1]

Горный журнал, 1859, *3*, 609—622

Я показал [в предыдущей работе][2], что при действии натрового алкоголята на иодоформ образуется иодистый метилен $C^2H^2J^2$. Для приготовления этого соединения всего удобнее брать 9 паев натрового алкоголята на 4 пая иодоформа. Раствор алкоголята должен иметь такую крепость, чтобы при обыкновенной температуре едва заметны были следы кристаллизации; он не должен быть бурым вследствие прикосновения с воздухом.

Кроме того, я показал, что, действуя, по методе Вюрца, иодистым метиленом на уксуснокислое серебро, получается двууксусный метилгликол[3] $\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ 2(C^4H^3O^2) \end{matrix}\right\} O^4$. Для этого нагревают при 100°, в продолжение нескольких часов, тщательно смешанные пайные количества иодистого метилена и серебряной соли с небольшим количеством кристаллизующейся уксусной кислоты. Образовавшийся продукт легко отделить, подвергая полученную массу перегонке в масляной бане до тех пор, пока в приемник переходит жидкость. Дистиллят перегоняют снова, собирая отдельно часть его, переходящую выше 150°, и обрабатывают ее порошком едкой извести до полного насыщения свободной кислоты. Жидкость превращается в студенистую массу. По прошествии нескольких часов, когда вся кислота соединилась, прибавляют воды до полного растворения образовавшейся уксуснокислой извести. Двууксусный метилгликол сбирается тогда под жидкостью в виде масла. Его высушивают при

помощи сплавленного хлористого кальция, перегоняют сначала с сухим уксуснокислым серебром, а потом с небольшим количеством порошка едкой извести, для удаления следов иодистого метилена и уксусной кислоты, которые могут еще в нем находиться. От этой обработки двууксусный метилгликол не изменяется. Анализ этого соединения, который я сообщил в моей прежней работе, хотя не оставляет никакого сомнения о его составе, не согласуется, однако, строго с теорией; поэтому я сделал новые анализы этого соединения и получил следующие результаты:

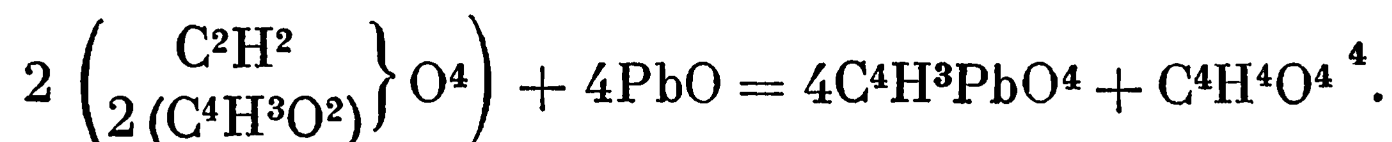
1) 0,2200 [гр.] вещества дали 0,3635 угольной кислоты и 0,1220 воды.
2) 0,2393 [гр.] вещества дали 0,3935 угольной кислоты и 0,1330 воды.

Что в процентах дает:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория
C^{10}	45,04	44,83	45,45
H^{8}	6,13	6,14	6,06
O^{8}	48,83	49,03	48,48
	100,00	100,00	

Известно, что не получают метилгликола, по общей методе приготовления гликолов, действуя едким кали на двууксусный метилгликол. Я полагал, что действие других, менее энергических, щелочей будет удобнее для получения этого соединения; но при действии пайных количеств водной извести или глета и воды на двууксусный метилгликол я не мог получить метилгликола, хотя при этом и образуется много уксуснокислой соли. Разложение совершается удобно и без выделения газа, когда смесь нагревается при 100° в запаянных трубках. При этих реакциях не было замечено никаких следов муравьинокислой соли; но, при разложении двууксусного метилгликола щелочами вообще, метиленовая группа этого соединения вероятно переходит в кислоту. По крайней мере,

определяя количество барита, находящегося в растворимых солях, образующихся при разложении вещества с помощью едкого барита, я получил числа выше тех, которые соответствовали бы образованию одного уксуснокислого барита. С другой стороны, разрушение метиленовой группы, при разложении двууксусного метилгликола с помощью глета, не подлежит сомнению вследствие следующего опыта: если нагревать это соединение с водой, прибавляя мало-по-малу глета, то глет растворяется, но в то же время осаждается чистый углекислый свинец. Эта последняя соль тоже образуется, если разложение совершается и в запаянных трубках, не содержащих воздуха. Кроме углекислого свинца, при этом не образуется другой нерастворимой свинцовой соли. Растворы, получаемые при этих исследованиях, имеют запах диоксиметилена $C^4H^4O^4$, описанного ниже; и в самом деле это соединение могло здесь образоваться вследствие следующей реакции:



$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ 2\,(C^4H^3O^2) \end{matrix}\right\} O^4\right) + 4PbO = 4C^4H^3PbO^4 + C^4H^4O^4$$ [4].

Сухой газообразный аммиак легко разлагает двууксусный метилгликол; но и при этой реакции метилгликол не образуется. Наконец, не только щелочи, но даже одна вода может служить для разложения двууксусного метилгликола: известно, что это соединение растворяется в воде, но если его нагревать при 100°, в продолжение часов 20, в запаянной трубке с водой, то оно растворяется и разлагается, если даже количество воды и было бы недостаточно для его растворения на холоду. При этом образуется уксусная кислота и не метилгликол, а твердое соединение, обладающее, кажется, свойствами кислот, которое я еще не успел изучить. При выпаривании досуха в безвоздушном пространстве водного раствора это соединение получается в виде белого, очень растворимого в воде, остатка, который частью улетучивается при нагревании в трубке и дает при этом кристаллический продукт.

Все эти факты делают сомнительным существование гликола, содержащего радикал C^2H^2 иодистого метилена.

Диоксиметилен. Пайные количества щавелевокислого серебра и иодистого метилена, тщательно смешанные и осторожно нагреваемые, действуют друг на друга энергически и почти со взрывом, отделяя бурые пары с проницательным запахом. При этих условиях реакция нечиста и невозможно получить никакого продукта в чистом виде. Если же прибавить к смеси две части толченого стекла, или, еще лучше, поместить ее под слой очищенной нефти, то при легком нагревании происходит медленное и правильное разложение. Отделяется в избытке газ и образуется твердое и летучее новое соединение. Оно возгоняется или, увлеченное парами нефти, сгущается в охлажденном приемнике в виде тонкого белого слоя, крепко приставшего к стенкам стеклянного приемника. В конце операции возгоняется щавелевая кислота. Газ, собранный над ртутью, более чем на половину поглощается едким кали; остаток, если его зажечь, горит синим характеристическим пламенем и дает, по сожжении с кислородом в эвдиометре, количество угольной кислоты, [в точности] вдвое большее уменьшения объема, произведенного взрывом. Следовательно, образующийся при реакции газ есть смесь угольной кислоты и окиси углерода. Отделивши новый продукт от поверхности стекла, я отжал его между пропускною бумажкою, промыл его последовательно эфиром, алкоголем и водой для удаления нефти и щавелевой кислоты, наконец, для удаления воды снова промыл его алкоголем и безводным эфиром. Вещество, высушенное над серною кислотою, подверглось медленной возгонке в закрытой трубке и получилось таким образом в виде белых, просвечивающих, твердых и хрупких корок, имеющих мало ясное кристаллическое строение.

Анализ этого соединения дал следующие результаты:

1) 0,1948 [гр.] вещества дали 0,2793 угольной кислоты и 0,1133 воды.
2) 0,2250 [гр.] вещества дали 0,3228 угольной кислоты и 0,1390 воды.

В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория
C	39,06	39,11	40,00
H	6,72	6,84	6,66
O	54,22	54,05	53,33

Имея мало вещества в своем распоряжении, я не мог заняться отысканием способов для получения его в более чистом виде. Впрочем определение плотности его паров не оставляет никакого сомнения относительно его состава и приводит к формуле $C^4H^4O^4$.

Плотность пара была определена по методе Гей-Люссака, причем введено в вычисление давление паров ртути. Вот данные опыта:

Количество вещества 0,0527; объем пара $36^{к.с.}$,5; высота барометра $0^м$,761 при 19°; температура 157°; высота ртутного столба $0^м$,113; давление паров ртути $0^м$,0026. Плотность, вычисленная по этим данным, равна 2,07, а теоретическая плотность для формулы $C^4H^4O^4$ = 2,0.

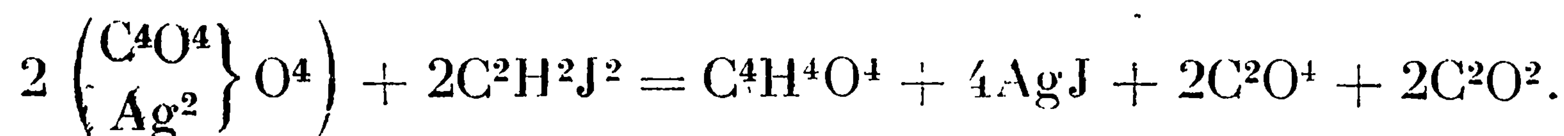
Я назвал *диоксиметиленом*[5] это новое соединение, изомерное с уксусной кислотой и содержащее элементы окиси метилена, взятые два раза*. Диоксиметилен имеет слабый запах при обыкновенной температуре, при нагревании же — очень сильный раздражающий, характеристический, имеющий некоторое сходство с запахом двууксусного метилгликола.

Диоксиметилен есть тело среднее и безвкусное; оно может быть возгоняемо без сплавления; ниже 100° оно уже улетучивается, несколько градусов выше этой температуры испарение хотя делается заметным, но идет тихо; для полного же обращения вещества в газообразное состояние надо нагревать его

* Изучая несколько времени тому назад реакцию иодистого фосфора на маннит и действуя смесью полученных при этом иодистых продуктов на щавелевокислое серебро, я заметил образование соединения, которое есть, как я теперь вижу, диоксиметилен. Между продуктами действия иодистого фосфора на маннит находится, следовательно, иодистый метилен.

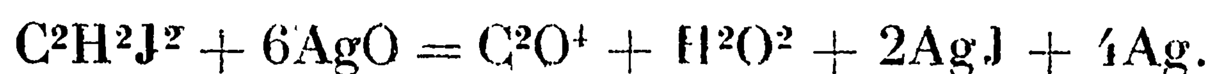
до температуры высшей 150°. Неиспарившаяся еще часть вещества плавится около 152° и в то же самое время начинает кипеть.

При быстром нагревании небольшого количества диоксиметилена он плавится и кипит почти одновременно. Диоксиметилен не растворяется быстро ни в воде, ни в алкоголе, ни в эфире, даже при температурах их кипения; но он совершенно растворяется, если его нагревать при 100° с водой в продолжение многих часов. При выпаривании полученного раствора в безвоздушном пространстве получается белый твердый остаток, состоящий, повидимому, главным образом из неизмененного вещества. Органическая группа, находящаяся в щавелевокислом серебре, не принимает, как видно, никакого участия в образовании диоксиметилена, кроме того разве, что она уменьшает энергию реакций, разлагаясь на газообразные продукты. Это образование может быть выражено следующим образом:



$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4O^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4\right) + 2C^2H^2J^2 = C^4H^4O^4 + 4AgJ + 2C^2O^4 + 2C^2O^2.$$

Частное окисление диоксиметилена кислородом воздуха, или присутствие небольшого количества свободного иода и сырости, которые почти всегда содержатся в иодистом метилене, объясняют происхождение щавелевой кислоты, количество угольной кислоты, большее чем половина газа, отделяющегося во время реакции. Щавелевая соль, следовательно, действует здесь, как должна бы действовать окись серебра; и в самом деле эта последняя, действуя на иодистый метилен при условиях, не допускающих реакции сделаться слишком сильною, например, в присутствии нефти, превращает часть иодистого метилена в диоксиметилен, тогда как другая его часть вполне разлагается, отделяя воду и угольную кислоту и образуя в остатке иодистое и металлическое серебро:



$$C^2H^2J^2 + 6AgO = C^2O^4 + H^2O^2 + 2AgJ + 4Ag.$$

Если нагревать просто смесь иодистого метилена и окиси серебра, то реакция совершается со взрывом и отделением света; диоксиметилена не образуется, а получаются только продукты согласно предыдущему уравнению.

Диоксиметилен можно было бы рассматривать как настоящий эфир метилгликола, если бы исследования Вюрца не доказали, что эфиры двуосновных алкоголей содержат то же самое количество паев углерода, как и самые двуосновные алкоголи. С другой стороны, встречается, может быть, исключение, когда дело идет о самом простом члене ряда. Между метаморфозами, к которым способен диоксиметилен под влиянием реактивов, есть такие, которые должны кажется принадлежать эфиру метилгликола и муравьиному альдегиду, с которыми диоксиметилен полимерен.

Красный иодистый фосфор действует энергически на диоксиметилен; масса частью обугливается и при перегонке с водою получается иодистый метилен, который дает диоксиметилен или двууксусный метилгликол, если им действовать на щавелевокислое или уксуснокислое серебро. Эти продукты легко узнать по их характеристическим свойствам. Диоксиметилен легко окисляется; при нагревании с окисью серебра и ртути он восстановляет их. Азотная кислота и смесь кислого хромовокислого кали с серною кислотою превращают его в углекислоту и воду. Запаянный с губчатой платиной в трубке, наполненной кислородом, он окисляется медленно при обыкновенной температуре, быстрее — при более высокой и дает тоже углекислоту и воду. Нагреваемый при 100° в закрытых трубках в продолжение часов 10 с водой и перекисью свинца он дает муравьиный и углекислый свинец.

Раствор едкого кали легко растворяет диоксиметилен и превращает его, повидимому, в нелетучую кислоту [6].

Но действие аммиака на диоксиметилен есть наиболее замечательная реакция, и ее я постараюсь преимущественно изучить. Если действовать сухим аммиачным газом на диоксиметилен в виде порошка, то температура возвышается, отделяется водя-

нистая жидкость и образуется новый твердый кристаллический продукт, который улетучивается не плавясь, при охлаждении кристаллизуется, не имеет запаха диоксиметилена и обладает по всей вероятности щелочными свойствами [7].

Все попытки, сделанные с целью получить метиленовый газ C^2H^2, разлагая иодистый метилен щелочными металлами, не дали удовлетворительных результатов; с помощью других средств может быть и удастся вытеснить этот радикал. Калий не действует на иодистый метилен при обыкновенной температуре; при нагревании отделяется газ, это отделение усиливается и вскоре оканчивается чрезвычайно сильным взрывом. Так же действует и натрий, только взрыв слабее. При нагревании иодистого метилена с амальгамой, содержащей $^1/_8$ натрия и растертой в порошок, отделяется горючий газ, но разложение идет не чисто: образуется иодистый натрий и порошистое черноватое вещество, богатое углеродом, и горящее, если его зажечь, подобно труту. Выделяющийся при этом газ состоит главным образом из свободного водорода и содержит мало углерода.

Следующий опыт делает, однако, очень вероятным присутствие свободного метилена в этом газе; газ проходил через три трубки, согнутые в виде буквы U и снабженные шариком немного выше сгиба. Шарики двух первых трубок содержали алкоголь, а ветви их были наполнены хлопчатой бумагой, смоченной тою же жидкостью. Третья и последняя трубка содержала воду и смоченную ею хлопчатую бумагу. Газ, очищенный таким образом от паров иодистого метилена и паров алкоголя, проходил в трубку, содержащую немного брома. В этой последней трубке большая часть газа не поглощалась и в ней не было заметно никакого выделения иода, но, когда бром, по окончании опыта, был обработан едким кали, то получилась капля масла [8], имеющего запах, сходный с запахом жидкости голландских химиков.

Для приготовления хлористого и бромистого метилена, я обрабатывал иодистый метилен хлором и бромом. Если

пропускать хлор к иодистому метилену, находящемуся в реторте под водою, и слегка нагревать, то в приемник переходит очень летучая жидкость, а иод, сделавшийся свободным, осаждается в кристаллическом виде в реторте. Жидкость, обработанная хлорной водой и небольшим количеством едкого кали, промытая водой и высушенная на хлористом кальции, перегоняется между 40 и 41°. Она бесцветна, тяжелее воды, но легче иодистого метилена, так как сплавленный хлористый кальций в ней тонет; она имеет проницательный запах, сходный с запахом хлороформа, и остается жидкою в смеси снега и обыкновенной соли: это хлористое соединение $C^2H^2Cl^2$.

При анализе, 0,2542 гр. вещества дали 0,8450 гр. хлористого серебра, что в процентах дает:

Опыт	Теория
82,21	83,52

Бром, замещая иод в иодистом метилене, дает подобную же жидкость, которая, без сомнения, есть соответствующее бромистое соединение $C^2H^2Br^2$

Относительно точки кипения хлористого метилена следует заметить, что согласно с разностью, существующей между точками кипения хлористого этилена, пропилена и бутилена, хлористый метилен должен был бы кипеть около 65°. Между точками кипения хлористого этилена и хлористого этилидена существует разность около 25°. Принимая 65° за точку кипения хлористого метилена, точка кипения хлористого метилидена лежала бы при 40°. Возможно, поэтому, что соединения, служащие предметом моих исследований, суть производные не метилена, а метилидена [9].

Я сохраняю, однако, название метилена до тех пор, пока новые аналогии не решат этого вопроса.

4

О НОВОМ ПРОИЗВОДНОМ МЕТИЛЕНА[1]

Горный журнал, 1860, *4*, 461—466

Из прежних моих исследований* известно, что сухой аммониак сильно действует на диоксиметилен. Теперь я исследовал продукт этой реакции и пришел к неожиданному результату: новое тело вовсе не представляет аналогии с кислородными основаниями, полученными недавно Вюрцем[2], а это должно бы было быть, если бы диоксиметилен был метиленовым эфиром. Факты, которые я наблюдал, говорят за аналогию между диоксиметиленом и глиоксалом Дебуса, так как новое тело по составу и способу происхождения, кажется, представляет основание, аналогичное с гликозином[3]. Если на сухой порошок диоксиметилена осторожно пропускать сухой аммониак, то температура возвышается и отделяется вода в виде паров, которые сгущаются на стенках сосуда в капли. Если, при конце операции, вещество слегка нагреть, то диоксиметилен совершенно превращается в кристаллическую зернистую массу. При обработке полученного таким образом продукта кипящим алкоголем получается раствор, из которого, после фильтрования, новое основание выкристаллизовывается в чистом состоянии частью при охлаждении раствора, частью при испарении алкоголя. Оно имеет вид прозрачных и бесцветных, довольно тупых ромбоэдров и коротких призм с сильным блеском. При обыкновенной температуре оно не имеет запаха, но при нагревании дает особенный весьма неприятный запах, напоминающий

---

* Ann., 1859, *111*, 249 f

запах от мышей или от соленой рыбы. При 100° оно медленно возгоняется, и возгон состоит из мелких, весьма хорошо образованных кристаллов, имеющих почти алмазный блеск. Небольшие количества основания при сильном нагревании возгоняются, и возгон имеет кристаллический вид; но более значительные количества основания не возгоняются без разложения: оно буреет при этом и большею частью разлагается. В воде и в кипящем алкоголе оно легко растворяется, слабее растворяется в холодном алкоголе и почти вовсе не растворяется в эфире. Оно имеет резкие свойства основания и на реактивную бумагу дает явственную щелочную реакцию. Его соединение с хлористоводородною кислотою очень растворимо в воде, но слабо растворяется в алкоголе и потому оно легко получается в виде белых длинных призматических иголок, если к раствору основания в алкоголе прибавить несколько капель водной хлористоводородной кислоты. Эта соль нелетуча, при нагревании плавится и совершенно разлагается. Водный раствор соли изменяется при кипячении и в то же время замечается сильный запах диоксиметилена; такое же отношение показывает водный раствор основания при кипячении с некоторыми другими кислотами. Соединение основания с хлористоводородной кислотой дает с хлористой платиной[4] бледно-оранжевый осадок, который иногда образует мелкие октаэдры и тетраэдры. Холодная вода почти не растворяет этой двойной соли, кипящая же вода разлагает ее, причем замечается запах диоксиметилена. При нагревании на платиновой пластинке соль плавится, разлагается и издает характеристический запах основания. Состав основания $\text{Є}_6H_{12}N_4$[5]. По высушении при 100° оно дало при анализе следующие числа:

1) 0,1593 гр. вещества дали 0,2938 гр. углекислоты и 0,1265 гр. воды.

2) 0,1025 гр. вещества дали 0,1940 гр. углекислоты и 0,081 гр. воды.

3) 0,2040 гр. вещества дали 74,5 куб. центим. азота (во влажном состоянии) при 24° и 749,6 миллиметр. барометра.

Это дает в процентах:

	Найдено			Вычислено
	1	2	3	
Є_6	51,16	51,70	—	51,42
H_{12}	8,78	8,78	—	8,57
N_4	—	—	40,05	40,00

Соединение основания с хлористоводородною кислотою, высушенное при 100°, соответствовало формуле $\text{Є}_6H_{12}N_4$, HCl; формула эта выведена из определений хлора.

В процентах:

	Найдено		Вычислено
	1	2	
Cl	20,31	20,59	20,11

Поэтому можно бы было произвести формулу основания от учетверенного типа аммониака, в котором весь водород замещен метиленом; тогда основание следовало бы назвать гексаметилентетрамином[6]. Но известно, что находящиеся в основаниях атомы азота не в равной степени имеют влияние на насыщаемость основания, и, по моему мнению, следовало бы названия диамин, триамин и т. д. прилагать исключительно к тем основаниям, которые действительно суть двукислотные, трехкислотные и т. д., и типические формулы всех оснований писать так, чтобы число атомов азота, относящееся к типу, выражало бы действительную насыщаемость основания. Так как новое основание есть однокислотное, то я предлагаю назвать его просто гексаметиленамином или триазогексаметиленамином, если хотят выразить содержание в нем и тех трех атомов азота, которые не имеют влияния на насыщаемость. Рациональная формула была бы

$$\left.\begin{array}{l} 2\,(\text{ЄH}_2)\,N \\ 2\,(\text{ЄH}_2)\,N \\ 2\,(\text{ЄH}_2)\,N \end{array}\right\} N,$$

которая происходит от простого типа аммониака, в котором водород замещен тремя атомами одноосновного диметиленаммония. Образование гексаметиленамина

аналогично с образованием гликозина Дебуса; оба образуются таким образом, что весь кислород органического вещества выделяется в виде воды:

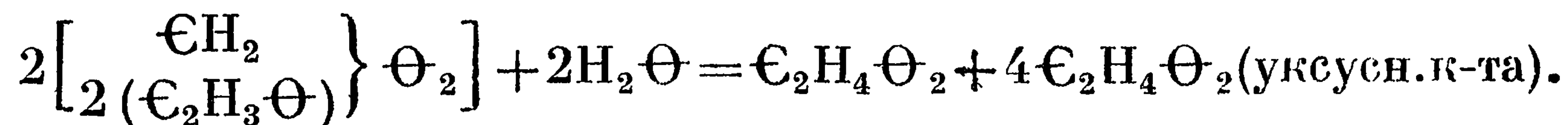


$$3\text{Є}_2H_4\text{Θ}_2 + 4H_3N = \text{Є}_6H_{12}N_4 + 6H_2\text{Θ}.$$

Оба тела представляют редкий пример основания, не содержащего кислорода, с 4 атомами азота; но гексаметиленамин есть однокислотное основание, гликозин же двукислотное [7]. Сравнение диоксиметилена $\text{Є}_2H_4\text{Θ}_2$ с глиоксалом $\text{Є}_2H_2\text{Θ}_2$ показывает, что из тела, содержащего 2 атомами водорода менее, получается при действии аммониака основание, которого насыщаемость на единицу более. Это обстоятельство кажется мне достойным замечания, и я считаю вероятным, что впоследствии оно приобретет некоторое теоретическое значение.

Если нагреть гексаметиленамин с иодистым этилом или иодистым метилом, то получаются кристаллические, содержащие иод, продукты [3]. Исследование этих соединений и исследование действия сложных, особенно третичных аммониаков, не содержащих вовсе типического водорода, были бы интересны. Но аналогия между глиоксалом и диоксиметиленом делает особенно интересным исследование о действии на последний нелетучих щелочей, и я надеюсь в скором времени продолжать мои исследования в этом направлении.

Я уже прежде сообщил *, что двууксусный метилгликол при нагревании с водою в запаянных трубках до 100° растворяется и разлагается. Полученный таким образом раствор дает, при испарении под колоколом воздушного насоса, белый твердый остаток. Как я теперь убедился, остаток этот есть диоксиметилен:



$$2\left[\left.\begin{matrix}\text{Є}H_2\\ 2(\text{Є}_2H_3\text{Θ})\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2\right] + 2H_2\text{Θ} = \text{Є}_2H_4\text{Θ}_2 + 4\text{Є}_2H_4\text{Θ}_2(\text{уксусн.к-та}).$$

---

* Ann., 1859, *111*, 245.

Диоксиметилен поглощает сухой хлористоводород и образует маслообразное соединение, которое тяжелее воды. Это соединение непрочно: на воздухе оно отделяет пары хлористоводорода и от воды оно совершенно разлагается, причем диоксиметилен получается отдельным.

Казань, 19 июня/1 июля 1860 г.

5

К ИСТОРИИ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛЕНА[1]

Bulletin de la société chimique, *1861*, 84—90

I. Синтетическое получение сахаристого вещества

Характер взаимодействия аммиака с диоксиметиленом устанавливает некоторое сходство между этим веществом и глиоксалом. Именно поэтому я и предпринял изучение действия щелочей на это своеобразное метиленовое производное. Это казалось мне тем более интересным, что диоксиметилен $C^2H^4O^2$ содержит вдвое больше водорода, чем глиоксал $C^2H^2O^2$, и потому нельзя было ожидать, что в данном случае будет иметь место полная аналогия в реакциях.

В самом деле, как известно, глиоксал при действии щелочей присоединяет молекулу воды и превращается в гликоловую кислоту; диоксиметилен же ведет себя совсем иным и весьма замечательным образом. Его поведение нельзя предвидеть с помощью существующих теоретических взглядов.

Диоксиметилен легко, особенно — при нагревании, растворяется в разбавленных растворах едкого кали и едкого натра, в баритовой или известковой воде и быстро претерпевает полное превращение. Реакция диоксиметилена с известковой водой протекает особенно чисто; поэтому я изучил ее подробнее. Прилив избыток известковой или баритовой воды к диоксиметилену и нагрев раствор до кипения, в первые мгновения не наблюдают изменения в цвете. Однако, скоро, даже при прекращении нагревания, жидкость принимает желтоватую окраску, которая быстро переходит в довольно

интенсивную желто-коричневую. В то же самое время характерный запах диоксиметилена постепенно исчезает, уступая место новому, напоминающему запах жженого сахара. Газ во время реакции не выделяется. Если прибавлять понемногу известковую воду, поддерживая смесь при температуре, близкой к температуре кипения, и прекратить приливание в момент появления окраски, то можно получить нейтральную жидкость, из которой ток углекислоты не выделяет осадка.

Полученный таким образом раствор, сконцентрированный на водяной бане и выпаренный досуха под колоколом воздушного насоса, оставляет желтоватое, сиропообразное густое вещество, смешанное с кристаллами кальциевой соли. Обрабатывая смесь абсолютным алкоголем, удается растворить некристаллизующееся вещество, в то время как почти вся соль остается в виде белого кристаллического порошка.

Изучив свойства этой соли, наблюдая, как ее раствор относится к азотнокислому серебру, определив приблизительно количество серебра в полученной серебряной соли, приготовив и проанализировав свинцовую соль и выделив кислоту, я имел возможность убедиться, что изучаемое вещество представляло собой не что иное, как муравьинокислый кальций.

Из спиртового раствора, выпаренного под колоколом воздушного насоса, получилось довольно чистое некристаллизующееся вещество. Оно обладает запахом, похожим на запах сиропа, приготовленного из жженого сахара, и вкусом, напоминающим лакрицу, но имеет слегка кислую реакцию на лакмусовую бумажку. При сжигании на платиновой пластинке вещество ведет себя, как и другие сахаристые вещества, но оставляет известковую золу, от которой я никогда не мог полностью избавиться. При обработке щелочами оно образует желтый раствор; при подкислении этот цвет исчезает, при подщелачивании снова появляется. С иодистым фосфором оно уже не образует просто иодистого метилена, но, подобно манниту, вступает в сложную реакцию. Уже на холоду оно восстанавливает раствор окиси меди в виннокислом калии [2];

при нагревании эта реакция протекает очень энергично и почти мгновенно.

Все эти характерные свойства одно за другим свидетельствуют о близком сходстве между этим новым соединением и настоящими сахаристыми веществами; однако, я установил, что оно, подобно недавно изученному Горуп-Безанецом сахару из маннита (маннитозе), лишено вращательной способности. Раствор нового вещества, смешанный с небольшим количеством пивных дрожжей, не обнаружил признаков брожения; однако, имея в своем распоряжении только лишь очень небольшое количество вещества, я не могу высказаться по этому поводу совершенно определенно. Я полагал, что лучшим способом выявления сходства нового соединения с сахаристыми веществами будет попытка соединить его непосредственно с органической кислотой. Для этой цели я нагревал его с избытком масляной кислоты в запаянной трубке при 100° в течение многих часов. Я получил при этом маслянокислое соединение, которое и выделил по общему способу, предложенному Бертло. Полученный таким образом бутират — коричневатого цвета, маслянистое, почти нерастворимое в воде, сиропообразное при обыкновенной и жидкое при повышенной температуре вещество. При охлаждении оно загустевало, не кристаллизуясь. Оно обладает очень горьким вкусом и запахом, напоминающим запах зеленого сыра. Нагретое выше 150° в токе сухого воздуха, оно частично улетучивается и образует бесцветные капельки, но не может быть перегнано под обыкновенным давлением. При нагревании на платиновой пластинке оно разлагается, испуская своеобразный неприятный запах. Разлагая вещество баритовой водой, я установил, что оно способно также выделять кислоту; не зная, однако, участвует ли в образовании растворимой бариевой соли только одна выделяющаяся масляная кислота, я не мог использовать эту реакцию для количественного определения кислоты.

Обрабатывая раствор сахаристого вещества щавелевой кислотой для удаления извести, фильтруя и настаивая с

карбонатом, а затем с окисью свинца. выпаривая до-суха и растворяя в алкоголе, я получил вещество с теми же свойствами, что и раньше, оставляющее при озолении немного окиси свинца. Думая, что это могло быть свинцовое соединение, я подверг его анализу (I). Другая часть сахаристого вещества (II) была подготовлена для анализа обработкой сырого продукта дважды абсолютным алкоголем при 0°, после чего следовало фильтрование и выпаривание под колоколом воздушного насоса. Каждая из этих двух проб была высушена при 100°. Получилось почти твердое вещество коричневого цвета.

I. 0,3457 [гр.] первого препарата дали 0,5280 углекислоты, 0,2168 воды и 0,0160 остатка, состоявшего почти исключительно из свинца.

II. 0,3185 [гр.] второго препарата дали 0,4685 углекислоты, 0,1940 воды и 0,0085 известковой золы.

Количество минерального вещества, найденное в этих анализах, слишком мало для того, чтобы можно было считать его входящим в химический состав некристаллизующегося вещества; можно предположить, что оно примешано к нему в виде формиата. Вычислять ли результаты анализа, исходя из последнего предположения, рассматривать ли свинец и кальций как составные части анализируемого вещества, или совсем не принимать в расчет их наличие,— во всех случаях при расчетах получаются сходные цифры.

Если исходить из предположения о наличии формиата, то результаты двух анализов выражаются следующими цифрами (в процентах):

	Найдено	
	I	II
C =	43,86	41,23
H =	7,39	6,95
O =	48,75	51,85

Количества углерода и водорода в анализированном веществе выражаются формулой $Є^nH^{2n}$; содержание кислорода

несколько ниже, чем можно было бы ожидать, так что наиболее вероятной формулой для вещества будет $\text{Є}^{n}\text{H}^{2n}\text{Ө}^{n-1}$.

Получив только очень мало маслянокислого соединения, я не мог подвергнуть его очистке. Я высушил его при 130—140° в токе сухого воздуха и проанализировал.

0,3197 [гр.] бутирата дали 0,6513 углекислоты и 0,2070 воды.

В процентах:

C = 55,55
H = 7,19
O = 37,26

Принимая во внимание все эти результаты, нельзя считать состав веществ твердо установленным; если же учесть образование муравьиной кислоты при взаимодействии щелочи с диоксиметиленом, то для объяснения образования сахаристого вещества становится очень вероятным следующее уравнение реакции:



$$4\text{Є}^{2}\text{H}^{4}\text{Ө}^{2} = \text{Є}^{7}\text{H}^{14}\text{Ө}^{6} + \text{Є}\text{H}^{2}\text{Ө}^{2},$$

бутират же, по всей вероятности, имеет формулу:



$$\text{Є}^{7}\text{H}^{11}(\text{Є}^{4}\text{H}^{7}\text{Ө})^{3}\text{Ө}^{6}.$$

Как бы то ни было, очевидно, новое сахаристое вещество по своему составу приближается к телам, образующимся из маннита и родственных ему соединений с потерей ими одной молекулы воды. Я предлагаю называть его пока *метиленитаном* [3].

Реакция его образования представляет известное сходство с превращениями некоторых альдегидов под влиянием щелочей; только во всех изученных до сих пор случаях эти превращения ведут к образованию алкоголя и одноосновной кислоты, содержащих такое же количество атомов углерода, как и альдегид, из которого они получаются. Между тем оксиметилен, также обладающий некоторыми характерными для альдегидов свойствами, дает начало одноосновной кислоте

более простой по составу, и алкоголю с более высоким молекулярным весом и атомностью.

Можно задать вопрос, не принадлежит ли метиленитан к полиалкоголям, аналогичным тем, которые производятся от гликола и глицерина. Однако согласно нашим теперешним сведениям о нем, его состав противоречит такой точке зрения. Впрочем, не являются ли также полиалкоголями и некоторые настоящие сахаристые вещества?

Как бы то ни было, получение метиленитана является фактом замечательным: это первый пример образования вещества, обладающего свойствами настоящего сахаристого тела, за счет наиболее простых органических соединений и могущего, если принять во внимание весь ряд превращений, исходной точкой для которых является этильный алкоголь, образоваться даже из элементов. Таким образом, это первый полный синтез сахаристого вещества [4].

II. О новом способе получения этилена и некоторых его высших гомологов

Не так давно я пытался получить метилен, действуя на иодистый метилен $ЄH^2J^2$ амальгамой натрия; однако этот опыт не привел меня к удовлетворительным результатам. Полагая, что можно легче достигнуть цели, подвергая иодистый метилен действию менее энергичных агентов, я подействовал на него металлической медью и водой, ртутью и соляной кислотой или медью и ртутью, как таковыми, в запаянных трубках в отсутствии воздуха. Эти трубки подвергались воздействию солнечного света или нагревались при 100° более чем 100 часов. Под воздействием света перечисленные вещества легко реагировали друг с другом, и, повидимому, имели место сложные превращения без выделения газа. При 100° иодистый метилен на образует газа в присутствии ртути; при действии одной меди, меди с водой или ртути и соляной кислоты образуются газообразные вещества. При действии меди и воды

получаются более отчетливые результаты, и поэтому я занялся изучением продуктов этой реакции.

Полученный таким образом газ обладал следующими свойствами: при взбалтывании с известковой водой он образовал осадок углекислого кальция; при обработке раствором едкого кали около 7% его первоначального объема поглотились, следовательно, он содержит угольную кислоту. При соприкосновении с бромом около 85% его сконденсировались, образовав маслообразное вещество. Это были углеводороды $Ꞓ^nH^{2n}$. Принимая во внимание образование угольной кислоты и этих углеводородов, следовало ожидать присутствия в остатке более гидрогенизированных веществ; действительно, эвдиометрический анализ позволил установить, что остаток содержал болотный газ и окись углерода. Наличие последнего вещества было доказано обработкой остатков газа раствором полухлористой меди.

Вот какие цифры получились при приблизительном эвдиометрическом анализе:

Газ	3,0
Кислород	12,5
После взрыва	8,0
После поглощения угольной кислоты	5,1

Продукт взаимодействия брома со смесью газов после обработки раствором щелочи, промывания, перегонки с водою и сушки хлористым кальцием перегонялся с термометром. Бо́льшая часть масла перегналась при 131—132°, после чего температура кипения повысилась до 180° и даже выше. Остаток начал разлагаться, выделяя пары бромистого водорода. Я проанализировал отдельно продукт, полученный при 131—132°, а также перегнавшийся при более высокой температуре, и получил следующие цифры:

I. 0,5037 [гр.] первого вещества дали 0,2325 угольной кислоты и 0,0960 воды; 0,2635 того же вещества дали 0,5198 бромистого серебра.

II. 0,4160 [гр.] менее летучего вещества дали 0,2005 угольной кислоты и 0,0860 воды.

В процентах:

	Найдено 1	Найдено 2	Теория для $C^2H^4Br^2$
C	12,58	13,14	12,76
H	2,10	2,28	2,12
Br	83,94	—	85,10

Очевидно, первое вещество представляет собою не что иное, как бромистый этилен; точка кипения его и плотность 2,179 (при 0° для малого количества вещества) также отвечают этому соединению.

Менее летучая часть состоит главным образом из бромистого этилена с примесью более сложных бромидов $C^nH^{2n}Br^2$.

На их присутствие указывает также повышенная температура кипения и частичное разложение при перегонке.

Таким образом, при действии меди и воды на соединение CH^2J^2 метилен не образуется, и как только молекула CH^2 освобождается, она удваивается или еще более усложняется, образуя этилен и другие углеводороды C^nH^{2n}.

Очевидно, между метиленом и его высшими гомологами существует некоторый вид полимерии. В то же время, как мне кажется, полученные результаты указывают с известной вероятностью, что метилен не может существовать в свободном состоянии. Во всяком случае эти результаты представляют собой интересный пример усложнения молекулы; они позволяют перейти от метильного ряда к этильному и возвратиться таким образом к этильному алкоголю, первичному веществу, из которого получаются метиленовые соединения.

6

О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ[1]

Ученые записки Казанского университета
(отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 1, 1—11

Ныне, после открытия массы неожиданных и важных фактов, почти все сознают, что теоретическая сторона химии не соответствует ее фактическому развитию. Теория типов, принятая теперь большинством, начинает оказываться недостаточною; несмотря на то, что она возникла еще недавно и много сделала для развития химии, некоторые из фактов, открытых в новейшее время, подтверждают даже справедливость прежних воззрений: образование оксиэфильных щелочей [2], открытых Вюрцом, говорит в пользу взгляда Берцелиуса, принимавшего алкалоиды за парные соединения аммиака, а эфиленная теория эфильных соединений [3] является справедливою до известной степени, если принять во внимание образование алкоголя из эфилена и воды, иодистого эфила из эфилена и иодоводорода и проч.

Дело в том, что большинство старых воззрений, так же как и новые, справедливы лишь для определенного круга фактов и преимущественно для тех, которые легли в их основание.

Круг этот естественно должен быть больше для новых, чем для старых теорий: новые воззрения обыкновенно бывают шире предшествующих; их предпочитают за то, что они смотрят на факты с новой стороны и указывают новые, до того не замеченные аналогии, но это не исключает верности прежних взглядов, в границах относящихся к ним фактов. Жаль только, что новые теории, или лучше сказать последователи их, часто забывают справедливость этого замечания! Здесь, однако,

нельзя не заметить, что унитарному воззрению принадлежат весьма важные заслуги: оно изгнало не мало ипотез и научило ставить факт везде на первом плане; в связи с ним развилось и вошло в науку различие понятий об атоме, эквиваленте и частице, количествах, в которых естественно могут быть сравниваемы различные вещества.

Типические формулы служат исключительно для выражения замещений, двойных разложений; они показывают то направление, по которому сложное тело распадается при известных двойных разложениях, означают атомность остатков (радикалов) и ту аналогию, часто весьма отдаленную, которая существует между этим телом и другими, принадлежащими к тому же типу. В то же время известно, что в теле обыкновенно существует не одно, а несколько направлений, по которым оно может распадаться при двойных разложениях, и что с изменением этих направлений изменяется обыкновенно и атомность остатков. Отсюда вытекает необходимость многих рациональных (в смысле Гергардта[4]) формул для одного и того же тела.— Далее известно также, что остатки, указываемые типической формулой, сами образуются посредством постепенных усложнений, и едва ли можно сомневаться в том, что для всякого углеродистого соединения возможен ряд таких усложнений, при которых, для каждого случая, присоединяется лишь один пай [5]. По мере накопления фактов, доказывающих это, относящихся к одному и тому же телу, является необходимость раздроблять формулу более и более, если хотят выразить в ней все эти факты, и вот где лежит начало так называемых сложных типов, но типы эти, употребляемые ныне некоторыми учеными, едва ли удобны для сохранения простоты и ясности.

Аналогии, выраженные типическими формулами, хотя и справедливые фактически, если только не приписывается им через чур обширного значения,— бывают часто, как замечено выше, весьма отдаленны — Кроме этих недостатков, типические формулы имеют еще другой,— более важный. Мы знаем теперь, что кроме двойных разложений, при которых из двух частиц

происходят две новые частицы, существуют еще случаи прямого соединения, где две частицы соединяются в одно.— Новейшие открытия делают все более и более вероятным, что для каждого случая усложнения посредством замещения существует соответствующий случай усложнения посредством прямого соединения; сюда относятся, например, упомянутое уже образование иодистого эфила из эфилена и иодоводорода,— прямое соединение фумаровой кислоты с бромом,— угольной кислоты с натрийэфилом,— нитрилов с водородом, образование эфиломолочной кислоты из акриловой и алкоголя [6] и пр. Не трудно предвидеть, что число подобных случаев скоро значительно увеличится, а между тем, типические формулы не выражают их.

В новейшее время поднялась идея, давно уже высказанная, но остававшаяся полузабытою,— идея механических типов. Причина этого, я полагаю, заключается в том, что теперь, в связи с понятием о механическом типе, выяснилось понятие об атомности элементов и зависящей от нее — атомности сложных групп. Воззрения эти, глубже прежних проникающие в натуру химических соединений и способные к более разносторонним приложениям, естественно заняли видное место в науке. До сих пор они идут рука об руку с своими предшественниками, но едва ли я ошибусь, если замечу, что наступает время, когда теория Жерардта должна будет уступить место понятию об атомности паев. Много ученых уже высказали свои, относящиеся сюда, взгляды, и в основании всех этих взглядов, более или менее, лежит понятие об атомности. На него сводится также, при строгом обсуждении, и сама идея механических типов; в самом деле, к одному механическому типу причисляются тела, содержащие один и тот же многоатомный элемент или элементы, аналогичные между собой по атомности, и типом этим, собственно говоря, выражается лишь определенное усложнение частиц, производимое этими элементами.

Для соединений, заключающих более одной многоатомной составной части, можно принимать различные механические

типы; таким образом, например, мэфиламин может быть причислен к типу $ЄH_4$ или — к типу NH_3, хлористый мэфиламмоний — к типу $ЄH_4$ или — к типу HCl [7], и их можно сравнивать со всеми телами, относящимися к одному из этих типов.

Механические типы выражают, следовательно, значение количеств действующего сродства, и если встать на эту точку зрения, то они становятся почти излишни; самое же понятие о количестве сродства [8] будет тем важнее, что оно представляет лишь выражение фактов.

Недавно высказано мнение *, что в настоящее время лишь атомность, составляя определенное и неизменное свойство элементов, может служить основанием общей теории, и в самом деле, основываясь на ней, возможно, кажется, идти довольно далеко в наших научных соображениях.

Ныне, вслед за Гергардтом, отрицают обыкновенно возможность судить о положении атомов внутри частиц, и кажется естественным, что химия, имеющая дело с веществом в состоянии превращения, не может, без помощи физических исследований, судить о механическом строении тел. Между тем уже Лоран, в своем классическом сочинении (Méthode de chimie) [9] показал, что суждение об этом строении не совсем нам недоступно, а еще менее, конечно, можно утверждать, что оно останется недоступным и в будущем.— Правда, мы не знаем той связи, которая существует внутри сложной частицы между взаимным химическим действием атомов, ее составляющих, и их механическим размещением,— не знаем, например, того, прилегают ли непосредственно один к другому атомы, химически непосредственно действующие друг на друга, но тем не менее, даже и тогда, когда оставим в стороне самое понятие о ф и з и ч е с к и х атомах [10], нельзя будет отрицать, что химические свойства сложного тела условливаются преимущественно химическим отношением элементов, его составляющих. Исходя от мысли, что каждый х и м и ч е с к и й атом, входящий

* F o s t e r. Rép. de chimie pure, *1861*, p. 273.

в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю *химическим строением* распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу [11].

Известное правило, гласящее, что натура сложной частицы определяется *натурой, количеством* и *расположением* элементарных составных частей, я считал бы возможным покамест [12] изменить следующим образом: *химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением.*

Я далек от того, чтобы правило это считать вполне верным и достаточно выражающим все условия, от которых зависят свойства веществ, но приняв его, мы будем иметь дело лишь с такими проблемами, которые разрешимы путем химического опыта. Это будет уже шаг вперед, а между тем дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет, насколько химические свойства веществ зависят от химического строения, насколько высказанное правило недостаточно и какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы, но химически не действующие непосредственно друг на друга?

Возможность судить о химическом строении достаточно доказывается настоящим состоянием наших знаний; сюда уже относится, например, часто высказывавшийся и общепринятый взгляд на влияние многоатомного пая, как причину, связывающую и удерживающую в химической частице одноатомные паи.— Если, например, рассматривать тримэфиламин и хлористый тримэфиламмоний, о которых уже упоминалось выше, и принять в соображение состав и свойства других замещенных аммиаков, то становится ясно, что в тримэфиламине каждые

три пая водорода связаны $^3/_4$-ми сродства каждого из трех паев четырехатомного углерода, — что азот, действующий тремя единицами сродства, условливает здесь окончательное усложнение, — соединение всех составных частей в одну частицу, и что, в изомерном пропиламине, только семь паев водорода подлежат действию углеродного сродства, остальные же два связываются сродством азота. Далее понятно также, что пятиатомность азота, — способность его действовать не только тремя, но и пятью единицами сродства, условливает образование хлористого тримэфиламмония из тримэфиламина и хлороводорода. — Таким образом, говоря о химической конституции этих веществ, приходится, некоторым образом невольно, рассматривать не только их тип и атомность элементарных составных частей, но также и способ химического взаимнодействия этих последних, т. е. химическое строение.

Заключения о химическом строении веществ, по всей вероятности, можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования — и преимущественно — на таких синтезах, которые совершаются при температуре мало возвышенной и — вообще — при условиях, где можно следить за ходом постепенного усложнения химической частицы. В самом деле, между синтезом муравейной кислоты из окиси углерода и воды, — уксусной кислоты из натриймэфила и углекислоты [13], и между синтетическим [14] образованием углеводородов при сухой перегонке существует подобное же различие, как между происхождением мэфильного алкоголя из масла гольтерии и образованием его при сухой перегонке дерева; в первом случае можно сделать положительные выводы о натуре разлагающегося вещества, во втором — почти никаких.

С другой стороны, впрочем, и аналитические реакции [15] могут также служить для определения химического строения: так напр., если тело претерпевает определенное разложение [16] под каким-либо малоэнергичным влиянием, то необходимо принять, что происшедшие из него простейшие

вещества, или остатки (радикалы) их, находились готовыми в разложившейся частице, т. е. принять, что способ взаимнодействия элементарных паев, входящих в эти простейшие тела, остался и после их выделения тот же, каков был внутри сложной частицы. Обратные, синтетические реакции обыкновенно подтверждают и оправдывают такое заключение.— Без этих предположений нельзя объяснить явлений метамерии, и мне кажется даже, что, по мере увеличения круга наших знаний о химическом строении веществ, большинство тех случаев, в которых теперь принимают химическую изомерию, [можно будет] объяснить метамериею[17].

При двойных разложениях, химическое строение, как кажется, большей частью не изменяется, так что по химическому строению веществ, вступающих в разложение, можно делать заключения о строении тел происходящих. С другой стороны, однако же, существуют и такие превращения, при которых изменяется химическая роль некоторых паев, а следовательно, и строение. Можно надеяться, впрочем, что при подробном изучении веществ с точки зрения химического строения выведены будут общие законы и для этих случаев.

При настоящем положении знаний наших, распознаванию химического строения могут способствовать следующие правила, выведенные из фактов и отчасти уже принятые большинством химиков.

1) Каждому элементарному паю прирождено определенное количество силы, производящей химические явления (сродства). При химическом соединении потребляется (связывается, переходит в новую форму) часть этой силы или все ее количество. Принимая за единицу minimum этой силы, принадлежащий некоторым элементарным паям, напр., водороду, и сравнивая с нею количество сродства, принадлежащее другим элементарным паям, находим, что отношение между ними выражается всегда целыми числами. Таким образом становится возможным различать, как это и делается, паи дву-, трех-атомные и т. д.

2) От количества сродства необходимо отличать его напряжение,— бóльшую или меньшую энергию, с которой оно связывает вещества между собой. Напряжение это изменяется, смотря по натуре действующих веществ и по условиям, при которых действие происходит. Заметно также, что когда часть сродства многоатомного элемента, и особенно углерода, потреблена, а другие условия не изменились, то остающаяся часть сродства оказывает напряжение, отличное от первоначального; таким образом напр., результаты, вероятно, не всегда будут одинаковы для двух случаев, из которых в одном, положим, двуатомная частица A соединяется сначала с одноатомным веществом B и потом — с таким же веществом C, а в другом — та же частица A входит в соединение прежде с C, а потом с B.— В самом деле, не все четыре пая водорода, связанные, в болотном газе, четырьмя единицами углеродного сродства, замещаются одинаково легко[18].— Отсюда вытекает необходимость отличить у многоатомных паев сродство первичное, вторичное и т. д.

3) Пай может действовать четным или нечетным числом единиц сродства, и потребляется ли все оно или только часть его,— обстоятельство это остается постоянным. Паи четного ряда соединяются с одноатомными паями в пропорции 1 : 2, 1 : 4 и т. д. Паи нечетного ряда соединяются с ними в пропорции 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 и т. д.[19]

4) Число единиц свободного сродства всегда бывает четное (= 0, = 2, = 4 и т. д.), так что атом, одаренный 2 единицами свободного сродства, может существовать самостоятельно. т. е. представлять частицу. Атомы, одаренные нечетным числом единиц сродства, могут образовать частицу не иначе, как чрез соединение с другими атомами, причем число свободных единиц сродства делается четным (= 0, = 2 и т. д.).

5) Так как химическое действие происходит, по меньшей мере, между двумя атомами и так как каждый атом обладает, по меньшей мере, одной единицей сродства, то количество сродства, необходимое для этого действия, выражается всегда

четным числом, и minimum его равняется 2 единицам. Поэтому в каждом соединении потреблены по крайней мере 2 единицы, и в реакциях принимают участие, по меньшей мере,— 4 ед. сродства.

6) Из предыдущего следует, что прямое соединение может иметь место только между веществами, обладающими четным числом единиц сродства и притом, даже и в том случае, когда количество сродства одной стороны = 2, а другой = 0. При этом можно себе представить, что частица, не имеющая свободного сродства, но необходимо обладающая, по крайней мере, 2 единицами сродства скрытого (потребленного), претерпевает, в момент реакции, распадение, так что 2 единицы, бывшие в ней соединенными между собой, теперь соединяются с 2 единицами сродства, принадлежащего двуатомной частице.

7) Элементарные паи, обладающие более чем одной единицей сродства, могут, если не в отдельном виде, то по крайней мере,— внутри сложных веществ, соединяться с тожественными им паями, причем часть их сродства остается свободною и может действовать далее. Таким образом мыслимо, что подобные паи могут в количествах безграничных накопляться сами в частицах и вводить за собою другие паи.—A priori здесь не видно пределов, но, по всей вероятности, они существуют и будут найдены впоследствии. Отсюда следует также, что количество сродства, принадлежащее одному или нескольким многоатомным паям, не может быть принято за критериум для определения атомности того вещества, с которым эти паи соединены.

8) В каждом сложном теле связаны или все единицы сродства, принадлежащие элементарным паям, или часть их — четная или нечетная, смотря по натуре элемента. Если часть сродства элементарных паев, составляющих сложное тело, осталась свободною, то тело это способно входить в прямое соединение с различными частицами, и причиною этой способности будет тот именно элемент, которого сродство не все потребилось при образовании сложного тела. В противном

случае сложное вещество способно лишь к двойным разложениям.

Так как элемент, содержащийся в известном сложном теле, входит с тою же насыщаемостью, тем же количеством связанного сродства, и в состав других простейших соединений, то понятно, что это сложное тело может быть причислено к типу [20] каждого из простейших соединений того же элемента. В этих случаях, где за тип принимается соединение не того элемента, который в сложном теле составляет причину усложнения, формулу типа приходится удваивать или утраивать и т. д.— В тех случаях, где присутствие известной элементарной составной части составляет причину определенного усложнения или — определенного химического характера, всего естественнее принимать за тип соединение этого именно элемента; таковы в самом деле тела, обыкновенно служащие типами. С другой стороны, существуют случаи, в которых нет достаточных причин предпочесть один тип другому: так напр., эфил-бутил $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_4H_9\end{matrix}\right\}$ может быть одинаково причислен к типу $Є_2H_6$ или к типу $Є_4H_{10}$, и в обоих случаях приходится заметить, что нет причины отдавать предпочтение тем паям углерода, которые стоят в типе, пред остальными паями того же элемента. Обстоятельство это указывает также на второстепенное значение типов и ведет к рассматриванию химического строения. Здесь кстати заметить, что теория, предложенная за несколько времени пред этим и производившая органические вещества от типов окиси углерода и углекислоты [21], справедлива для многих тел. В самом деле, можно надеяться, что недалеко то время, когда для большей части случаев, мы будем в состоянии фактически переходить, посредством замещений, от веществ, содержащих пай углерода (Є), к телам высшей сложности. Но теория эта отдавала предпочтение углероду, а между тем, присутствие этого элемента, хотя и характеристичное для органических веществ, но не составляет, однакоже, единственной причины всех усложнений, имеющих место при их образовании.

Попытавшись, в предшествующем, обратить внимание химиков на атомность элементов и зависящее от нее химическое строение, я не могу не заметить, что и здесь уже с первых шагов встречаются некоторые затруднения. Так напр., в настоящее время, нелегко определить с достоверностью границу атомности некоторых элементов. Далее, при теперешних сведениях наших об атомности, мы не в состоянии объяснить, почему существование некоторых веществ,— возможное с теоретической точки зрения,— на деле, кажется, является невозможным; сюда принадлежат $\text{Є}H_2$, $\text{Є}H_2\text{Ɵ}$, $\text{Є}H_4\text{Ɵ}_2$ [22] и пр.

Если попытаемся теперь определить химическое строение веществ, и если нам удастся выразить его нашими формулами, то формулы эти будут, хотя еще не вполне, но до известной степени, настоящими р а ц и о н а л ь н ы м и формулами. Для каждого тела возможна будет, в этом смысле, лишь одна рациональная формула, и когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств.— Типические формулы в их нынешнем значении должны бы тогда были выйти из употребления или, по крайней мере, употребляться лишь там, где желают выразить, по возможности кратко, ряд определенных аналогий.— Дело в том, что эти формулы тесны для настоящего состояния науки!

Время и опыт всего лучше покажут, каковы именно должны быть формулы химического строения. В смысле этого последнего можно, правда, употреблять в известных случаях и теперешние формулы, не связывая с ними нынешних типических воззрений, но они едва ли покажутся удобны, если взять в расчет, что в них привыкли видеть выражение этих именно воззрений и что самая форма их требует слишком много места.

Я далек от мысли предлагать здесь новую теорию, напротив — надеюсь, что выражаю идеи, принадлежащие многим химикам; замечу даже, что те же мысли, но недостаточно ясно сознанные и выраженные, лежали, мне кажется, в осно-

вании воззрений и формул Купера. Выводы же его, когда-то оспаривавшиеся мною, были через чур исключительны и решительны.

В предшествующем я желал только выразить, что пора основать понятия наши о химической конституции веществ на идеях атомности и химического строения, откинуть совсем типические взгляды, и что идеи эти обещают, повидимому, помочь настоящему неловкому положению химии.

Fecamp

Июль 1861 г.

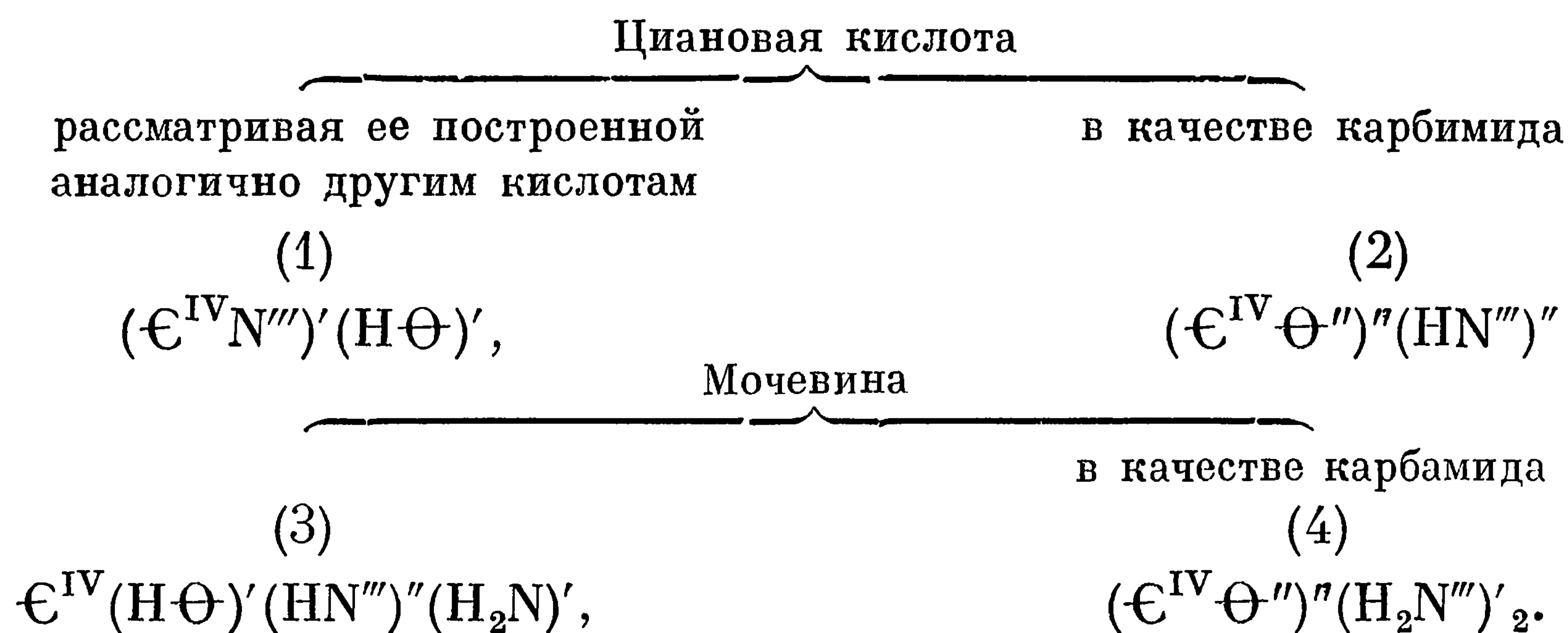
7

ОБ ОБРАЗОВАНИИ МОЧЕВИН

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1862*, 482—483

Как известно, Гофман и Вюрц установили интересный, но до сих пор, насколько я знаю, необъясненный факт, что у третичных аминов отсутствует способность соединяться с циановой кислотой и циановокислым эфиром, образуя мочевины. Ниже я надеюсь показать, что высказанные Эрленмейером и мной соображения о химическом строении и различии единиц сродства [1] могут дать довольно правдоподобное объяснение этому обстоятельству.

Задавшись сначала вопросом о химическом строении циановой кислоты и мочевины, можно представить его двояким образом, как наглядно показывают следующие формулы [2]:



Обсуждение вопроса о том, какая из этих формул является наиболее вероятной, я могу пока оставить в стороне и позволю себе лишь заметить, что если химическое строение циановой кислоты выразить первой формулой, то вторая формула, возможно, выражает все же существующую, но преходящую фазу

ее строения, которая может иметь место, например, при переходе циановой кислоты в углекислоту и аммиак [3]. Что касается мочевины, то формула (3) до известной степени объясняет ее однокислотность [4] неравноценностью атомов азота, однако формула (4) кажется более вероятной, если принять во внимание получение мочевины действием фосгена на аммиак. Приняв химическое строение, выраженное последней формулой, мы вынуждены будем объяснить однокислотность неравноценностью двух единиц сродства углерода, связывающих остатки аммиака $(H_2N)'$; к этому следует добавить, что допущение такого неравенства двух единиц сродства подтверждается характером действия фосгена на алкоголь [5].

Если для циановой кислоты принять формулу (1), то при образовании мочевины из циановой кислоты или ее эфира при воздействии аммиаков, независимо от того, будет ли мочевине приписана формула (3) или (4), одна единица сродства азота циановой кислоты, которая до этого была насыщена углеродом, теперь связывается водородом. То же относится к случаю, когда циановой кислоте приписывают формулу (2), а мочевине — формулу (4). Если для первого вещества принять формулу (2), а для второго вещества — формулу (3), то при образовании мочевины получают водяной остаток, причем одна единица сродства кислорода оставляет единицу сродства углерода и связывается сродством водорода.

Очевидно, что во всех этих случаях один атом водорода присоединяющегося аммиака образует, так сказать, точку приложения сродства азота или кислорода; однако это условие имеется только в аммиаке, первичном или вторичном амине, но не в третичном. В последнем, наоборот, единицы сродства водорода не связаны с азотом, и роль их играют, так сказать, единицы сродства углерода, принадлежащие замещающим радикалам. Поэтому ясно, что для атома азота или кислорода в последнем случае нет больше никакой причины покинуть углерод, так как здесь им предлагается не водород, но снова углерод.

Казань, 6/18 июля 1862 г.

8

О РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОБЪЯСНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЕВ ИЗОМЕРИИ [1]

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1863*, 500—534

После того как новейшие исследования обогатили науку открытием некоторых в высшей степени интересных примеров [изомерии], с разных сторон были предприняты попытки объяснить эти случаи теоретически. Некоторые из этих объяснений, принадлежащие главным образом Кольбе и Кекуле и основанные повидимому на различных принципах, привели этих авторов к неодинаковым выводам. Но вместе с тем все объяснения, как принято говорить, основываются на различии химической конституции соответствующих веществ, и причину неодинаковых выводов следует искать главным образом в различном понимании того, что, собственно, называется химической конституцией. Обыкновенно полагают, что дело обстоит именно так, и с этим, повидимому, согласны оба названных исследователя. Тем не менее, я считаю вправе со своей стороны утверждать, что основные принципы, лежащие в основе различных взглядов, являются близкими или, быть может, даже одинаковыми, и несоответствие результатов должно объясняться главным образом недостаточным с точки зрения современного состояния наших знаний и иногда не совсем последовательным проведением некоторых из этих принципов. Сейчас, когда наука переросла взгляды Жерара, можно легко видеть, как французские химики и их противники, полагающие, что они отстаивают совсем различные идеи, в отдельных случаях по своим взглядам оказались весьма близкими друг к другу. Иногда основа таких разногласий лежала просто в форме, в которой

выражались те или иные взгляды. Так, мы видим, что Кольбе *, упоминая об идеях Франкланда относительно замещения кислорода окисей на алкогольные радикалы, высказывает предположение о предельной способности элементов к насыщению; однако через несколько страниц он энергично выступает против механических типов Дюма. Сейчас, когда теория механических типов блестящим образом оправдалась, становится ясным, пожалуй, каждому, что она, собственно говоря, не выражает ничего иного, как то же понятие способности насыщения элементов, и что в основе более новой теории Кольбе, которая разъясняет естественную связь органических и неорганических соединений, лежит та же идея атомности. Из того, что высказывают Жерар и Кольбе, каждый в своем учебнике, само собой вытекает, что оба исследователя связывают со словом «конституция» совершенно различные понятия; с другой стороны, сам Жерар в некоторой степени был принужден высказываться о конституции в смысле Кольбе. Как и Кекуле **, Жерар*** понимает под конституцией расположение атомов: «la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes»[2], в то время как Кольбе говорит «о точках приложения химических сил сродства» (von den eigentlichen Angriffspunkten der chemischen Verwandtschaftskräfte) и даже думает, что «мы никогда не сможем получить с помощью наших исследований ясное представление о том, как отдельные атомы расположены друг относительно друга»****.

Между тем, Жерар, пытаясь объяснить образование хлористого этилена как реакцию двойного обмена, делает предположение, что это образование действительно есть обменное разложение, но такое, в котором не освобождается

* Kolbe. Lehrb., I, S. 23.
** Kekulé. Lehrb., I, S. 6.
*** Gerhardt. Traité, IV, p. 561.
**** Kolbe. Lehrb., I, S. 13; ср. также II, S. 576.

образовавшаяся соляная кислота *. Он молчаливо допускает, таким образом, возможность судить о существовании сложного вещества (соляной кислоты) в более сложной молекуле (хлористом этилене) — т. е. о способе химической связи элементарных атомов в сложном соединении.

Еще менее отличными от взглядов Кольбе представляются взгляды Кекуле о возможности определять рациональный состав соединений и выражать его в формулах. Несколько затемняет этот вопрос, как я полагаю, то многократно повторяемое Кекуле положение, что рациональные (типические) формулы являются лишь формулами превращения **. Хотя последние, конечно, не представляют собой формул конституционных, коль скоро под конституцией, по Жерару и Кекуле, понимают действительное расположение атомов, однако многие из данных Кекуле формул предназначены, очевидно, для того, чтобы обозначать точки приложения сродства. Если рассмотреть точку зрения Кольбе на значение слова «конституция», то, например, в его гипотезе, высказанной в отношении соединений ацетила, конечно, нельзя увидеть ничего иного, как то, что он полагает связанными в ацетиле один атом углерода (Ȼ) с 3 атомами водорода, а другой углеродный атом — с кислородными (как точку приложения химического сродства кислорода). С другой стороны, например, в гидрате серной кислоты для Кекуле, когда он говорит о двух различных молекулах, которые объединяются в единое целое вступлением двухатомного радикала, два водяных остатка являются точками приложения сродства двухатомного сульфурила. Здесь, так же как у Кольбе [3], обсуждается способ химической связи атомов. Далее Кекуле *** высказывается гораздо яснее об этой связи. «Эти другие атомы [4], — говорит он, — связываются с углеродной группой посредством кислорода или

* Gerhardt. Traité, IV, p. 573.
** Kekulé. Lehrb., I, S. 157.
*** Kekulé. Lehrb., I, S. 164 и 731; ср. также II, S. 6 и 7.

азота и находятся с последней в соединении лишь косвенно», или: «типический водород, то-есть соседний * (?)[5] с атомом кислорода и связанный через посредство этого атома кислорода с углеродной группой».

Итак, у Кольбе, как у Кекуле, видно то же стремление обсуждать химическую связь отдельных атомов, образующих сложную молекулу или, что то же самое, точки приложения химического сродства. Способ этой связи Кольбе обозначает термином «конституция», я называю его химическим строением и предпочитаю это выражение предыдущему, так как оно более характерно, не применяется, подобно слову «конституция», в различных значениях, а следовательно, не так легко может привести к недоразумениям **. С мнением Кекуле, что положение атомов в пространстве нельзя представить на плоскости бумаги ***, едва ли можно согласиться; ведь выражается же положение точек в пространстве математическими формулами, и следует, конечно, надеяться, что законы, которые управляют образованием и существованием химических соединений, найдут когда-нибудь свое математическое выражение.

* Если это слово должно обозначать действительное соседство в пространстве, то оно стоит в прямом противоречии со сказанным в Lehrb., I, S. 157 и 162, прим.

** Употребляемое в последнее время выражение «топографическое расположение атомов»[6] мне кажется едва ли удобным потому, что оно включает в себя понятие об определении положения атомов в пространстве. Я не вижу необходимости говорить об этом расположении и принимать существование физических атомов, говоря о химической связи атомов, и только в том случае, если бы была доказана эта необходимость, можно было бы утверждать, что точка зрения Кольбе представляет собой не что иное, как попытку определить пространственное положение атомов. Коль скоро рассмотрение пространственного расположения атомов несущественно для химических целей и коль скоро есть химики, которые считают даже тщетной возможность определить это расположение, сохранение выражений, предполагающих это определение, будет только затруднять желаемое и чрезвычайно важное для успеха науки объединение различных (но в принципе подобных) взглядов.

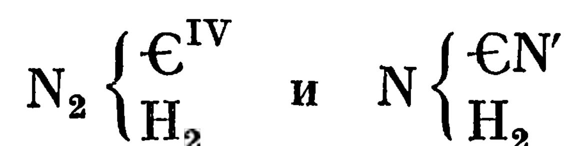
*** Kekulé. Lehrb., I, S. 158.

Что касается пространственного расположения атомов вообще, то мне хотелось бы оставить его обсуждение в стороне уже потому, что атомистическая гипотеза (в физическом смысле) хотя и является вероятной, но в данный момент, по крайней мере для химии, совершенно излишней. Если же атомы действительно существуют, то я не вижу, почему, как думает Кольбе, должны быть тщетными все попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобное определение? Едва ли нужно добавлять, что под таким определением я понимаю не достижение полной уверенности, а только большой вероятности, подобной той, например, с которой определяют различные виды световых волн.

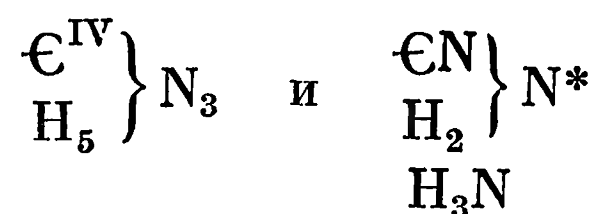
Как бы то ни было, принцип химического строения, очевидно, лежит в основании большинства формул как Кекуле, так и Кольбе. Я хотел бы добавить, что этот принцип с момента, когда была признана важная роль атомности, стал настоящим исходным пунктом почти всех теоретических рассуждений; мы находим его вновь и вновь в новейших объяснениях изомерии углеводородов Вюрцем, в типических радикалах Гейнца, в формулах Вислиценуса. Я еще около двух лет назад (см. статью «О химическом строении») старался обратить внимание химиков не необходимость всюду применять этот принцип вместо устаревших теоретических взглядов. Мы знаем, что атомам принадлежит ограниченное количество единиц сродства; мы должны далее, по крайней мере сейчас, принять, что каждый из двух химически связанных между собой атомов действует по меньшей мере одной единицей сродства, и, следовательно, одна и та же единица сродства не может одновременно действовать на два различных атома. Значение формулы, выражающей способ взаимной химической связи атомов, должно, таким образом, оставаться неизменным до тех пор, пока будет считаться правильным выражаемый ею способ связи [7]. Хотя подобной формуле можно придать различный вид или развернуть ее более или менее, так что в одном случае будет подробно

показана взаимная связь всех находящихся в молекуле элементарных атомов, в другом же — только части их, но все же она останется всегда более или менее полным выражением одной и той же идеи.

Таким образом мы не имеем права придать цианамиду две формулы:



или гуанидину — формулы

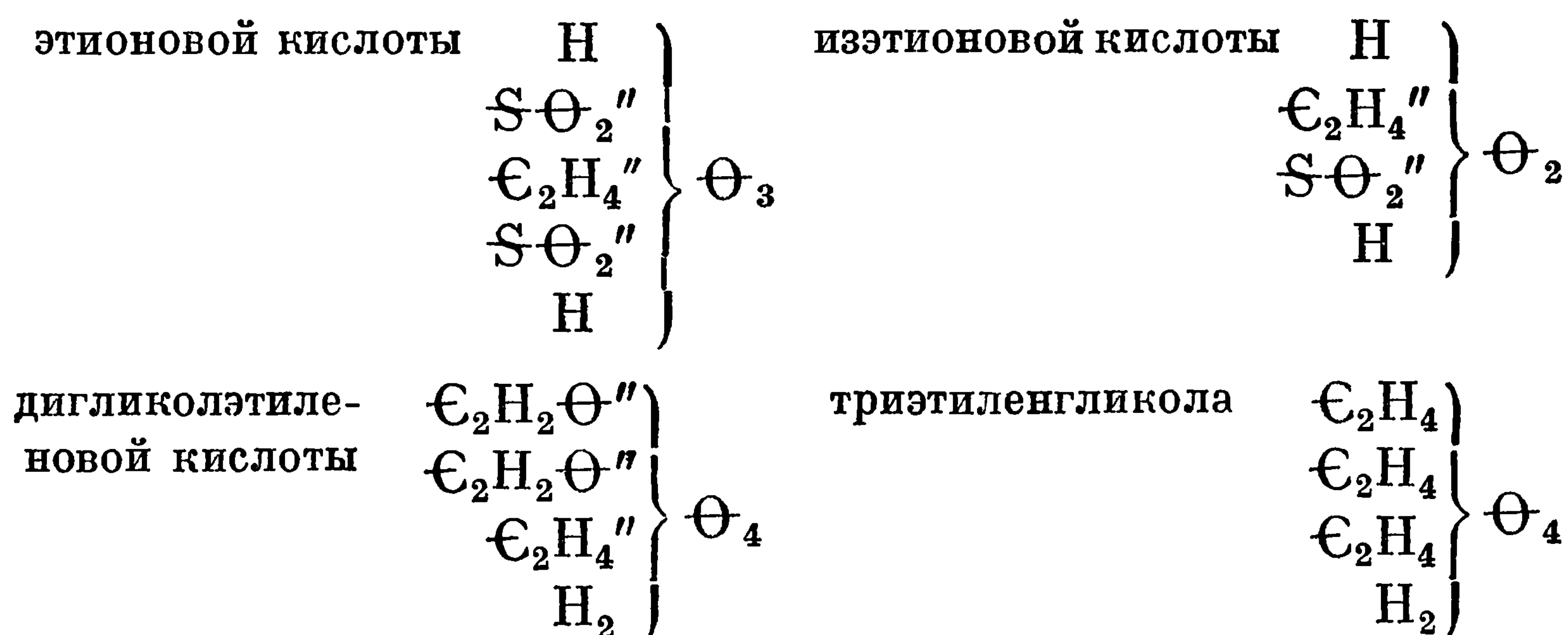


Первая из этих четырех формул лишена какого бы то ни было определенного смысла: она может рассматриваться как идентичная со второй или же представлять цианамид как соединение двух двухатомных групп $(N'''H)''$ с Є, как $Є^{IV}(N'''H)''_2$; вторая же формула цианамида представляет его как соединение циана с одноатомным аммиачным остатком $\left.\begin{matrix}(Є^{IV}N''')' \\ H_2N\end{matrix}\right\}$. Между тем совсем не одно и то же, считать ли, что в цианамиде один атом азота действует на углерод тремя единицами сродства, а другой только одной единицей, или представлять себе, что каждый из двух атомов азота действует на атом углерода двумя единицами сродства. Первая формула гуанидина представляет это основание как соединение $Є^{IV}$ с $(NH)''$ и $2(NH_2)'$, вторая — как соединение $Є^{IV}$ с N''', с NH_2' и NH_3. Эта последняя формула совершенно не согласуется с принципом атомности: сродство углеродного атома здесь насыщено N''' и $(NH_2)'$ и потому не может действовать еще на NH_3. Допущение, что атомы азота действуют здесь пятью единицами сродства, означало бы, что они связаны между собой. Столь же противоречат принципу атомности некоторые другие формулы Кекуле: так, например,

* Kekulé. Lehrb., I, S. 177; II, S. 95 и 96.

по его мнению, в ацеталях * два алкогольных радикала связаны посредством $Ѳ$ и образуют насыщенную молекулу; с другой стороны, $Ꞓ_2H_4$ (этилиден), связанный с $Ѳ$, также представляет собой насыщенное соединение [8]. Как должны быть при этом соединены друг с другом две насыщенные молекулы? Принятие присоединения друг к другу насыщенных молекул, т. е. некоторого, не отвечающего известным законам атомности химического действия в летучем устойчивом соединении, было бы, пожалуй, рискованным! На основании реакции образования ацеталя представляется более правдоподобным считать, что последний, если не принимать во внимание химического строения группы $Ꞓ_2H_4$, идентичен с гликолдиэтиленом и что различие обоих веществ обусловливается только различием изомерных групп $Ꞓ_2H_4$. Оба вещества представляют собой, следовательно, соединения двухатомных радикалов [9] с двумя одноатомными оксиэтиловыми группами $(Ꞓ_2H_5, Ѳ'')'$.

Далее, многие рациональные формулы Кекуле оставляют нерешенным вопрос о связи некоторых элементарных атомов; так, например, из формул



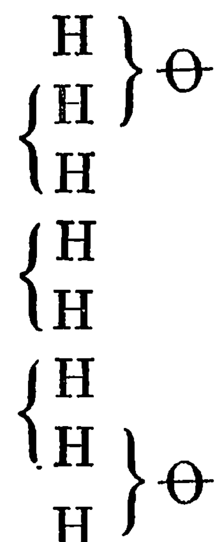
и т. д. нельзя узнать, каким путем стоящие за скобками атомы кислорода объединяют все группы в молекуле [10]. Что касается изэтионовой кислоты, то я полагаю возможным принять в последней присутствие либо радикала серной кислоты $(SѲ_2)''$, как счи-

* Kekulé. Lchrb., I, S. 556.

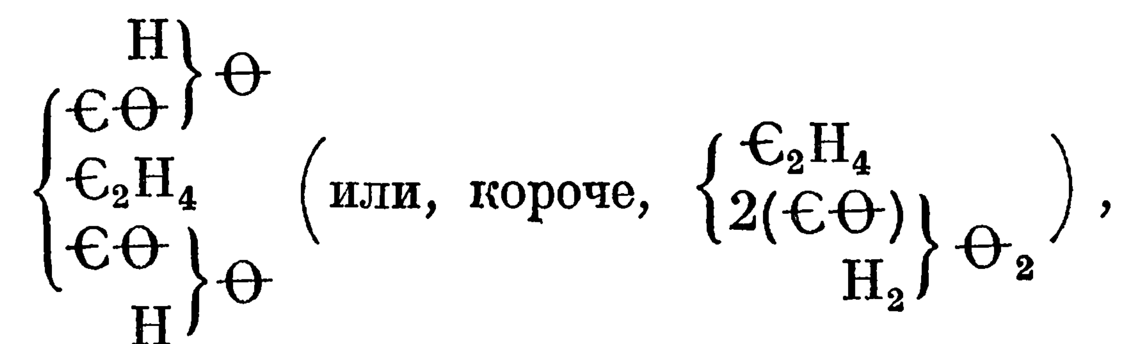
тали до сих пор, или радикала сернистой кислоты $(\bar{S}\Theta)''$, как предполагает Кариус. Соответственно этому ее формула была бы в первом случае $\left\{\begin{matrix}\bar{C}_2H_4,H\Theta \\ \bar{S}\Theta_2,H\Theta\end{matrix}\right.$, во втором $\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_4,H\Theta \\ \bar{S}\Theta,H\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$. По первому предположению углерод связан с серой непосредственно, по второму — косвенно, через атом кислорода. В обоих случаях о д и н водяной остаток связан с углеводородным радикалом, другой — с кислородсодержащей группой; один из них должен, следовательно, вести себя как алкогольный, другой — как кислый водяной остаток. Разница между сернистой и серной кислотами заключалась бы в том, что сера действует в первой 4 единицами сродства $(\bar{S}^{IV})$, во второй — 6 единицами сродства $(\bar{S}^{VI})$[11]. Существование ангидридов $\bar{S}\Theta_2$ и $\bar{S}\Theta_3$ делает это последнее предположение вполне вероятным.

С тех пор, как значение атомности выявилось более ясно, признано и, конечно, не без основания, что заслуга типов Жерара состоит в том, что последние весьма просто объясняют то усложнение молекулы, которое имеет место при образовании ее благодаря присутствию одноаффинного[12], двухаффинного и трехаффинного атомов. Для соединений, в которых азот и его аналоги действуют пятью единицами сродства, эти типы недостаточны; для случаев, где причиной усложнения является углерод, типы Жерара оказалось уже необходимым удваивать, утраивать и т. д. Наконец, там, где нужно было выразить усложнения, которые вызываются не одним или двумя, а многими различными полиаффинными атомами, пришлось ввести сложные типы и при этом руководствоваться, пожалуй, больше старой привычкой, чем действительной необходимостью. Вместе с этим утратилась первоначальная простота типического способа написания, а так как усложнения последнего рода могли быть почти бесконечно разнообразными, оказалось необходимым ввести смешанные типы в таком количестве, которое, скорее, затемняло, чем разъясняло положение вещей. Большинству смешанных типов нехватает главного достоинства жераровских: сами по себе они не выражают тех усложнений,

которые имеют место в производимых от них соединениях; так, например, тип *



ничего не говорит до тех пор, пока рядом с ним не будут написаны выведенные из него формулы янтарной кислоты и ее гомологов. По принципу атомности этот тип невозможен: две насыщенные молекулы водорода не могут соединиться с двумя насыщенными молекулами воды. При сравнении с формулой янтарной кислоты он дает лишь возможность узнать атомность радикалов, но эта атомность может быть обозначена гораздо короче и даже яснее обычными штрихами над формулой. Кроме того, вид первой из данных Кекуле формул[13] янтарной кислоты может привести к ошибочному заключению, что водяной остаток соединен в ней с углеводородной группой, в то время как, в соответствии со взглядами самого Кекуле, можно с уверенностью принять, что здесь оба водяных остатка связаны с карбонилами ЄΘ, а обе карбонильные группы — с углеродом радикала $Є_2H_4$. Чтобы выразить эту точку зрения, требуется не вышеприведенный тип, а формула



* K e k u l é. Lehrb., II, S. 2.

которой, впрочем, можно придать также и другой вид. Так же мало необходимыми кажутся мне сейчас и все другие типы; атомность, усложнения, аналогию между соединениями мы можем выразить без них, а чего-либо иного они и не выражают. Кольбе приписывает элементам, точно так же, как это делают Кекуле и другие химики, ограниченное количество химической силы и объясняет из атомности элементов атомность сложных радикалов. Так, по его мнению, четырехатомный карбонил C_2(=Ȼ) является единственной причиной того, что формил C_2H трехатомен, а именно: одна четверть сродства карбонила насыщена присутствующим атомом водорода. На этом же основании этилен и окись углерода являются двухатомными*. Эта точка зрения, совпадающая с фактами и взглядами других химиков, по необходимости приводит к понятию о насыщенных соединениях и к выводам о способе связи между элементарными атомами в сложных молекулах. То, что углерод всегда встречается в соединениях в количестве 12 весовых частей и никогда не встречается в меньшем, является для Кольбе, как и для каждого другого, фактом; совершенно безразлично, обозначают ли это количество, как Ȼ или как C_2, и называют ли карбонилом; ведь мы же не в состоянии объяснить, почему это количество углерода не может быть меньшим 12 весовых частей или почему два C (= 6) всегда действуют нераздельно или, наконец, почему Ȼ (= C_2) не может связать больше 4 атомов водорода, хлора и т. д. Но то, что атом или группа, соединенные с другими атомами и группами в количестве, соответствующем своей полной атомности, становятся неспособными вступать в дальнейшие соединения, должны принять как Кольбе, согласно своей собственной точке зрения, так и всякий иной химик. Далее следует принять, что метил, например, одноатомен, потому что $^3/_4$ сродства углерода в нем насыщены водородом, и что триметиламин трижды содержит метил, так как азот может действовать как трехатомный элемент. Так как, наконец,

* Kolbe. Lehrb., I, S. 742.

единица сродства метила принадлежит углеродному атому (остается свободной из общего количества его сродства), то, очевидно, в триметиламине сродство углерода нейтрализуется сродством азота, или, проще, из трех углеродных атомов (€) в триметиламине каждый соединен с тремя водородными атомами и атомом азота. Если рассматривать, вместе с Кольбе, этилен как $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2\left(=\left\{\begin{matrix}\text{€}H_3\\\text{€}H\end{matrix}\right.\right)$, то это также означает, что здесь связаны друг с другом два углеродных атома и, кроме того, что один из них химически соединен с H_3, а другой с H и что, следовательно, свободное сродство, которое обусловливает двухатомность этилена, принадлежит не обоим, а одному атому углерода (карбонилу Кольбе). Оставим в стороне вопрос, вероятнее ли это предположение, чем какое-нибудь иное, но именно так, а не иначе, остается понимать формулы Кольбе, если ближе обсудить вопрос о точках приложения химических сил отдельных элементов в соответствующих сложных веществах (т. е. о конституции, химическом строении последних). Последовательное проведение взглядов Кольбе требует, чтобы во всех случаях принималась во внимание не только взаимная связь радикалов, но и элементов, которым обязаны эти радикалы своим свободным сродством; оно требует далее, естественно, чтобы в каждой сложной молекуле эти связи учитывались при подсчете атомности элементов; если все количество сродства элементарного атома насыщено, то он не может быть причиной дальнейшего соединения. Однако Кольбе, рассматривая во многих случаях связи между радикалами, оставляет без внимания связи между элементами, из которых состоят эти радикалы. Далее он не считает невозможным химическое соединение насыщенных веществ *, и только эти отклонения от им самим при-

* Все это приводит его иногда к результатам, которые, конечно, не согласуются с общепринятым пониманием атомности. Так, например, Кольбе предполагает (в статье «Об изомерии фумаровой, малеиновой кислот и т. д.»)[14], что углерод может быть не только двух- или четырехатомным, но также и трехатомным, и выводит эту трехатомность из формулы

нятых принципов [3], мне кажется, препятствуют примирению большинства разнообразных мнений в области теоретической химии.—Применение вышеприведенных взглядов Кольбе относительно углерода и большинства других полиаффинных элементов к кислороду с неизбежностью приводит к принятию двойного неразделимого атома последнего O_2 = Ѳ = 16 и к формуле H_2O_2 = H_2Ѳ для воды. Не говоря о плотности пара, которую, повидимому, сейчас и Кольбе считает решающей при установлении формул, не говоря о том, что мы имеем тысячи соединений с четным числом всех кислородных атомов (O = 8) и ни одного достоверного случая — с нечетным, этого предположения требует и простая последовательность. Однако для эфиров и ангидридов одноосновных кислот Кольбе принимает общеупотребительные молекулярные формулы. Но почему эти

щавелевой кислоты $2HO,C_4O_6$. Причину, которая обусловливает в этой кислоте связь двух углеродных атомов Ꞓ = C_2, он не принимает во внимание, а эта причина, конечно, есть не что иное, как действие двух единиц сродства углерода, которые связывают два атома углерода не только в щавелевой кислоте, но также в водородистом этиле, алкоголе, гликоле и т. д. Поэтому можно определенно утверждать, что углеродная группа $Ꞓ_2$ шестиатомна, но при этом нельзя рассматривать углерод в ней как трехатомный. Следуя этому взгляду, нужно было бы считать углерод в мезоксалевой кислоте [15], водородистом пропиле и т. д. $2^2/_3$ атомным, в водородистом бутиле $2^1/_2$ атомным, в водородистом фениле — одноатомным и т. д. Вместе с этим я могу заметить, что высказанное Кольбе предположение о роли азота в азосоединениях Грисса как двухатомного двойного элемента мне кажется весьма вероятным и было уже мной сделано впервые более чем год назад. В моей статье «Об аминах» (на русском языке в «Ученых записках Казанского университета») я приводил следующие параллели:

бензойная кислота	амидобензойная кислота	азобензойная кислота [16]
$Ꞓ_7H_6Ѳ_2$	$Ꞓ_7H_5(H_2N)Ѳ_2$,	$Ꞓ_7H_4(N'''N''')''Ѳ_2$

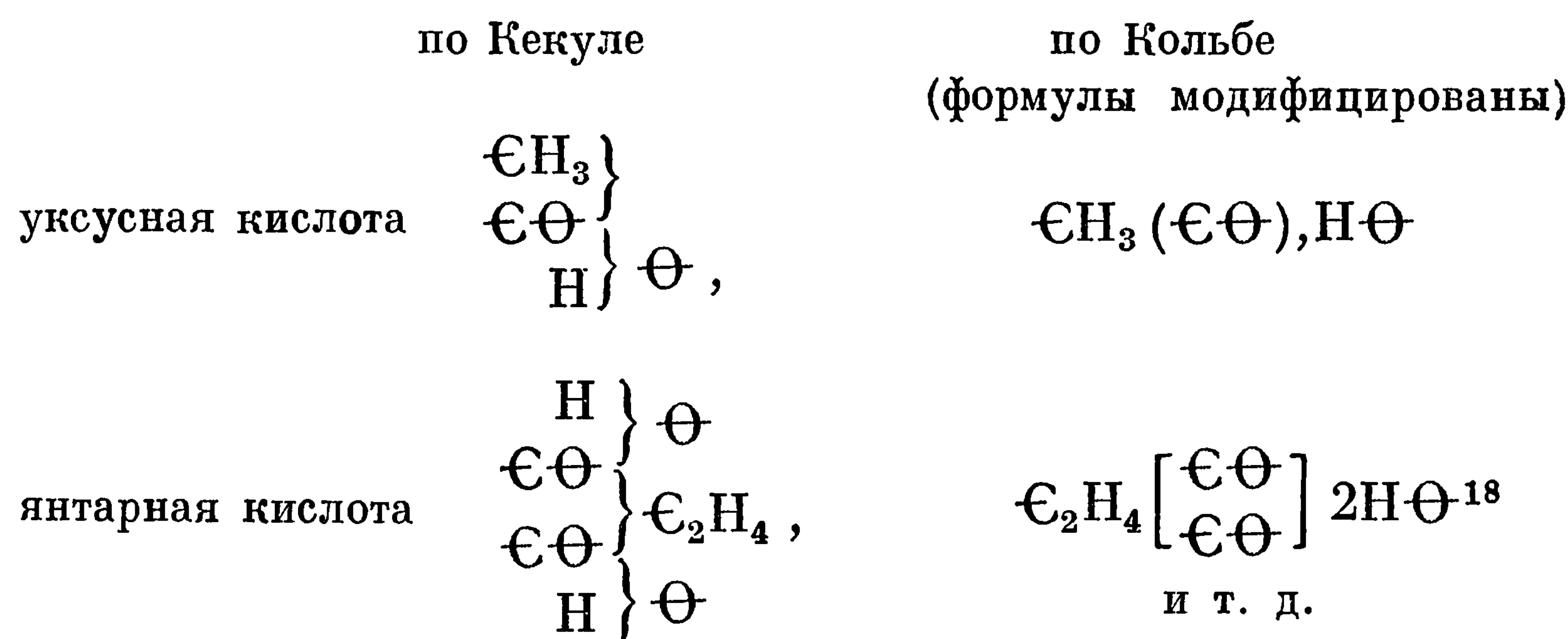
При этом я заметил, что способ образования азосоединений дает основание такому предположению, так как при этом атомом азота замещаются два водородных атома, *связанных с азотом*, и один, связанный с углеродом.

эфиры и эти ангидриды представляют собой $P'_2O_2 = P'_2$Ө, а не P'Ө, если атомы кислорода $(O = 8)$ могут действовать раздельно? Как же вода HO $(= 9$, насыщенное вещество) связана с другими насыщенными группами в гидратах кислот? В уксусной кислоте $HO,C_2H_3(C_2O_2)O$ сродство четырехатомного карбонила (C_2 = Ꞓ) насыщено $(C_2H_3)'$ и тремя атомами $O'(= 8)$ точно так же, как сродство одноатомного (по Кольбе) кислорода в воде; что тогда связывает друг с другом эти две группы, не имеющие свободного сродства — силы, вызывающей химическое соединение? В янтарной кислоте часть $C_4H_4''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$ также насыщена; чем же могут быть связаны еще $2HO$? Формулы, которые дает Кольбе спиртам и многим другим веществам, также дают основание для подобных вопросов. Разве не проще было бы принять, что водный остаток HO_2 = HӨ одноатомен и притом именно вследствие тех же самых причин, которые обусловливают одноатомность метила, трехатомность формила (ꞒH) и т. д.? Приписывать формулу $HO = 9$ воде, разве это не значит добровольно отказаться от возможности объяснить причину связи атомов в большинстве сложных молекул? Я считаю необоснованным предположение, что с принятием неразделимости O_2 стало бы невозможным вывести различные вещества из типов C_2O_2 и C_2O_4, как это делает Кольбе, и что таким образом был бы утрачен главный исходный пункт теоретических взглядов Кольбе. Для этих взглядов, как и для большинства других, существенны четырехатомность углерода, то обстоятельство, что последний может действовать также двумя единицами сродства, образуя ненасыщенные соединения, и способность атомов углерода связываться друг с другом, но не присутствие кислорода в типах.

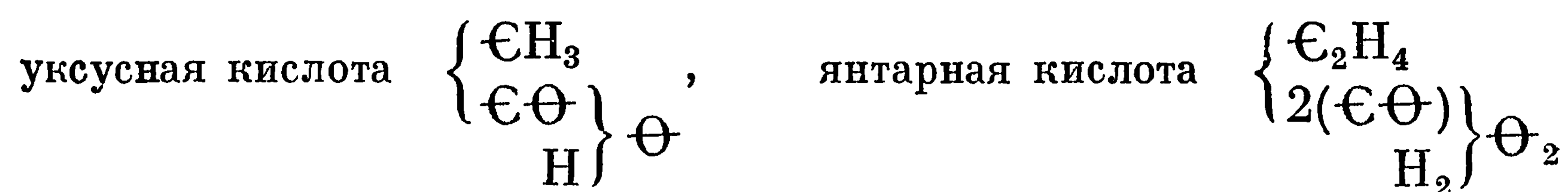
В формулах [17] C_2O_2, C_2O_4 каждый $O'(=8)$ представляет собой не что иное, как одну единицу сродства, и символы C_2'' = Ꞓ$''$, C_2^{IV}= Ꞓ^{IV} могут с равным успехом приниматься, как C_2O_2 и C_2O_4, в качестве типов. Можно надеяться, что молекулярная формула воды $H_2O_2 = H_2$Ө скоро будет признана

Кольбе, как это уже случилось с молекулярными формулами эфиров и ангидридов кислот.

Если оставить в стороне типы Кекуле, которые не имеют существенного значения для его взглядов и способа написания, если писать в формулах Кольбе Ꞓ вместо C_2, Ꝋ вместо O_2 и НꝊ вместо разделенных НО и О и обращать внимание каждый раз на выраженную формулами обоих химиков связь элементарных атомов в сложных молекулах (химическое строение, конституцию, точки приложения химической силы), то следует признать, что как те, так и другие нередко выражают одну и ту же точку зрения. Так, например:



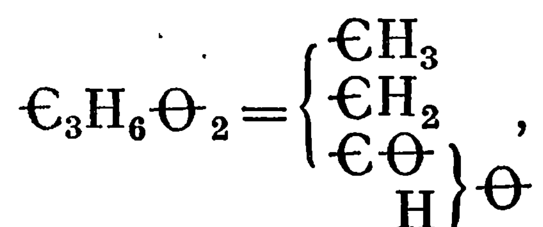
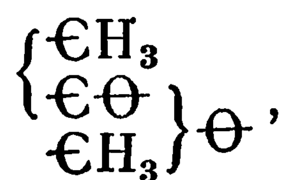
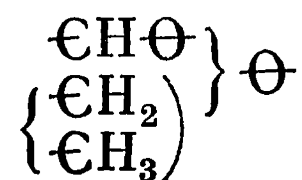
Чтобы сделать возможно более убедительным значение этих формул для наглядного пояснения химического строения, было бы, пожалуй, небесполезным представить последние следующим образом:

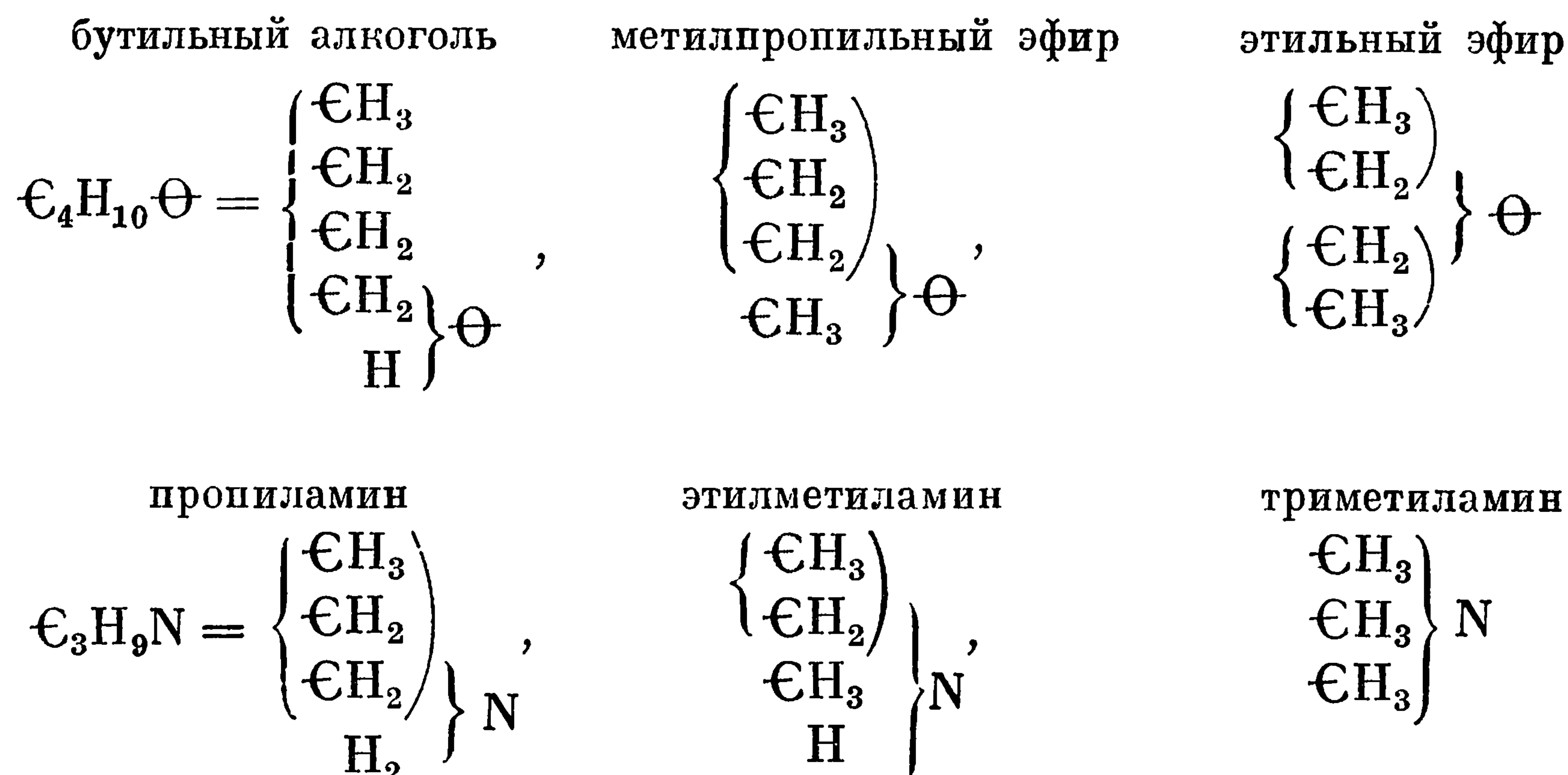


Скобки с левой стороны можно принять для выражения существующей между атомами углерода химической связи. Существенно отметить, что (модифицированный) способ написания Кольбе часто выражает химическое строение веществ более полно, чем способ Кекуле, но, с другой стороны, формула

Кекуле, развернутая указанным им путем, в большинстве случаев достигает тех же результатов, что и формула Кольбе.

Если мы теперь перейдем к соображениям, которые Кольбе и Кекуле выдвинули для объяснения изомерии фумаровой и малеиновой кислот, то их значение проявляется совершенно ясно лишь тогда, когда они оцениваются с точки зрения химического строения, т. е. когда последовательно проводятся принципы, лежащие в основе этих взглядов. Для лучшего понимания прежде всего необходимо ближе рассмотреть влияние химического строения на явления изомерии вообще. В органической молекуле непосредственно связаны между собой или все углеродные атомы или только некоторые из них. В первом случае имеется одна, состоящая из всех углеродных атомов молекулы, полиаффинная группа, с которой связаны находящиеся в молекуле атомы или группы других элементов; во втором случае — две или большее число групп, состоящих из непосредственно связанных углеродных атомов. Каждая из этих последних связывает, в свою очередь, некоторые атомы, а все углеродные группы связаны в единое химическое целое — молекулу — одним или несколькими другими полиаффинными элементами. Таким путем может образоваться множество соединений, которые обладают одним и тем же эмпирическим составом и равным молекулярным весом, но все же не являются идентичными. Различие обусловливается здесь, очевидно, совершенно неодинаковым для каждого случая способом распределения химического действия углеродных атомов. Так, например, имеются:

пропионовая кислота	метильный эфир уксусной кислоты	этильный эфир муравьиной кислоты
		

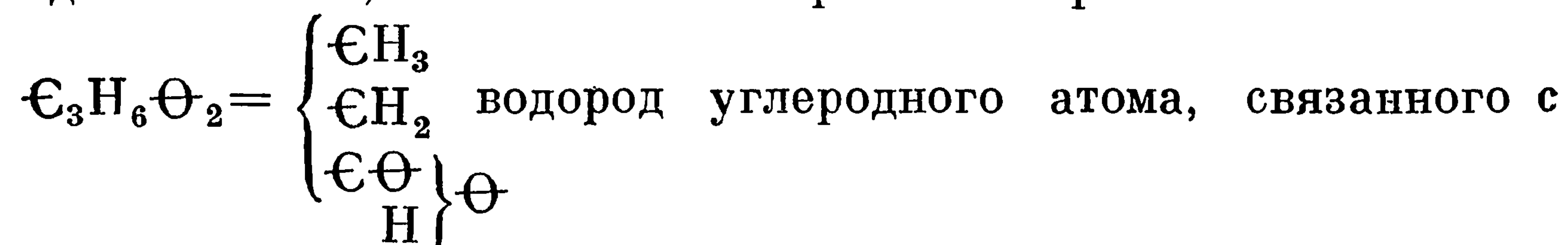


Такие отношения представляют собой то, что обычно понимают под именем метамерии. Однако имеются еще и другие, так сказать, более тонкие виды изомерии, где две молекулы, невзирая на то, что распределение химического действия атомов в них в известной степени одинаково, все же являются изомерными, а не идентичными. Так, например, и в гликоколе и в гликоламиде два углеродных атома связаны друг с другом, а образованная ими группа $\left\{\begin{matrix} Є^{VI} \\ Є \end{matrix}\right.$ в обоих соединяется с H_2, $Ѳ''$, $HѲ$ и NH_2'; тем не менее эти вещества различны. Такая изомерия может быть объяснена влиянием, которое оказывают атомы на химический характер других атомов, находящихся в той же молекуле.—Но прежде чем мы перейдем к этому влиянию, следует сделать одно замечание.—Два атома углерода или какого-либо другого элемента, взятые сами по себе, могут быть только совершенно идентичными. Если эти атомы соединяются между собой, они остаются равноценными, как и ранее. Предположим, что два углеродных атома во всех случаях, где они действуют одним и тем же количеством сродства, могут соединяться всегда только одним и тем же способом; тогда молекулы, производные группы $\left\{\begin{matrix} Є^{VI} \\ Є \end{matrix}\right.$, должны быть идентичными,

хотя роль, которую играет в первом случае один углеродный атом, во втором случае принадлежит другому атому углерода. Это действительно также и для атомов других элементов. Между тем опыт учит нас, что имеются по меньшей мере два изомерных углеводорода $Є_2H_6$ [19] и, вероятно, даже существуют изомерные хлориды $ЄH_3Cl$ [20]. Это обстоятельство главным образом и побудило меня принять, как я разъяснил это ближе, в другом месте [21], различие единиц сродства углеродного атома и, в связи с этим, возможность различных видов прямого соединения двух углеродных атомов между собой и с другими элементами. Однако в настоящее время эта зависящая от различия действия единиц сродства изомерия слишком мало изучена, чтобы можно было делать заключения о влиянии ее на изомерию сложных молекул. Что касается углерода, то следует ожидать, что более близкое изучение простейших органических соединений (содержащих один атом углерода Є) прольет некоторый свет на этот неясный вопрос; пока же представляется благоразумным, как это, повидимому, делают Кольбе, Кекуле и некоторые другие химики, при большинстве рассуждений о конституции (химическом строении) полностью отказаться от различия единиц сродства, а также от некоторых других, еще проблематических влияний (физические условия, при которых имело место соединение, и т. д.). Принимая это последнее положение, остается, вообще говоря, ожидать, как уже замечено, что *две молекулы, имеющие эмпирически одинаковый состав, должны быть идентичными, если в них химическое отношение каждого отдельного элементарного атома к другим элементам (не к определенным элементарным атомам) одно и то же*. В самом деле, так как углеродные атомы $\begin{cases} Є^{VI} \\ Є \end{cases}$ равноценны, будет безразлично, находится ли в известном отношении к другим элементам тот или другой из них. Если обозначить один атом углерода $Є^a$, а другой — $Є^b$, то нет оснований ожидать, чтобы

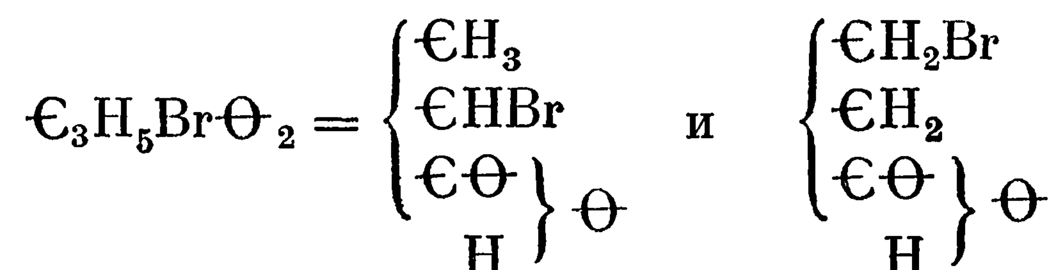
соединения $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a HCl_2 \\ \text{Є}^b H_3\end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a H_3 \\ \text{Є}^b HCl_2\end{matrix}\right.$ или $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a H\Theta \\ \text{Є}^b H_3\end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a H_3 \\ \text{Є}^b H\Theta\end{matrix}\right.$ и т. д. были изомерными, а не идентичными. Точно так же будет безразлично, выразить ли гликокол формулой $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a\Theta,\ H\Theta \\ \text{Є}^b H_2,\ NH_2\end{matrix}\right.$ или $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^a H_2, NH_2 \\ \text{Є}^b\Theta, H\Theta\end{matrix}\right.$. Мы не имеем оснований различать один от другого углеродные атомы одной молекулы, пока их химическое отношение к другим элементам не будет различным. И, наоборот, находящиеся в молекуле атомы одного элемента могут и должны различаться между собой, коль скоро их химическое отношение к другим элементам той же молекулы будет различным. Таким образом будет не одно и то же, выразим ли мы вещество $\text{Є}_2H_4Cl_2$ формулой $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_2Cl \\ \text{Є}H_2Cl\end{matrix}\right.$ или $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_3 \\ \text{Є}HCl_2\end{matrix}\right.$; в первом случае все атомы одного и того же элемента в молекуле равноценны — каждый из них стоит в точно таком же отношении ко всем другим; во втором случае — нет. Точно так же формулы $\left\{\begin{matrix}\text{Є}H_2,NH_2 \\ \text{Є}\Theta, H\Theta\end{matrix}\right.$ (гликокол) и $\left\{\begin{matrix}\text{Є}\Theta,\ NH_2 \\ \text{Є}H_2,\ H\Theta\end{matrix}\right.$ (гликоламид) представляют два различных вещества, так как две единицы сродства углерода, соединяя непосредственно два углеродных атома, тем самым в первом случае связывают группы $(\text{Є}H_2,NH_2)'$ и $(\text{Є}\Theta,H\Theta)'$, а во втором — группы $(\text{Є}H_2,H\Theta)'$ и $(\text{Є}\Theta,NH_2)'$, или, что то же самое, так как химическое отношение элементарных атомов друг к другу в обеих молекулах не одинаково, или, наконец, так как отдельные атомы одного и того же элемента в обеих молекулах неравноценны. Два самих по себе идентичных равноценных атома становятся, следовательно, неравноценными вследствие различия вышеупомянутого влияния других, содержащихся в той же молекуле атомов.—Существование этого влияния является фактом.—Мы знаем, что элементарный атом обнаруживает, смотря по природе элементов, с которыми

он химически связан, различное, часто характерное поведение; так, например, водород, соединенный в сложной молекуле с кислородом, ведет себя совершенно по-другому, чем связанный с углеродом, а именно: первый обладает характерными признаками водорода воды, второй — водорода болотного газа. То же наблюдается не только для различных других элементов, но также и для сложных групп: водород водяного остатка НѲ или аммиачного остатка NH_2, соединенных с гидрогенизированным углеродом $(Є_nH_m)'$, очень резко отличается своим поведением от водорода водяного или аммиачного остатков, соединенных с окисленным углеродом, и т. д. Это значит, что два элементарных атома, соединенных не непосредственно (а через третий), могут тем не менее, как я уже заметил в другом месте [22], влиять на характер друг друга; так, например, присутствие связанного непосредственно с Є кислорода в группе ЄѲ, НѲ обусловливает так называемый кислый характер водорода в остатке НѲ, в то время как водород, который непосредственно соединен с углеродом в веществе $Є_nH_m$,НѲ, сообщает водороду в остатке НѲ алкогольный характер.—Такое или подобное влияние часто является причиной изомерии и как раз имеет место в гликоколе $\left\{\begin{matrix}ЄH_2, NH_2\\ ЄѲ, HѲ\end{matrix}\right.$ и гликоламиде $\left\{\begin{matrix}ЄѲ, NH_2\\ ЄH_2, HѲ\end{matrix}\right.$. Оба вещества могут рассматриваться как соединения двухатомного гликолила $\left\{\begin{matrix}ЄѲ''\\ ЄH_2\end{matrix}\right. = (Є_2H_2Ѳ)''$ с одноатомными остатками НѲ и NH_2; но в одном случае водяной остаток связан с окисленным, а аммиачный — с гидрогенизированным углеродом, в другом случае — наоборот. Поэтому напрашивается, как мне кажется, предположение, что и такие атомы, которые еще менее непосредственно связаны с другими, все же могут оказывать взаимное влияние на химический характер, т. е., что будет не совсем одно и то же, заместится ли бромом в пропионовой кислоте

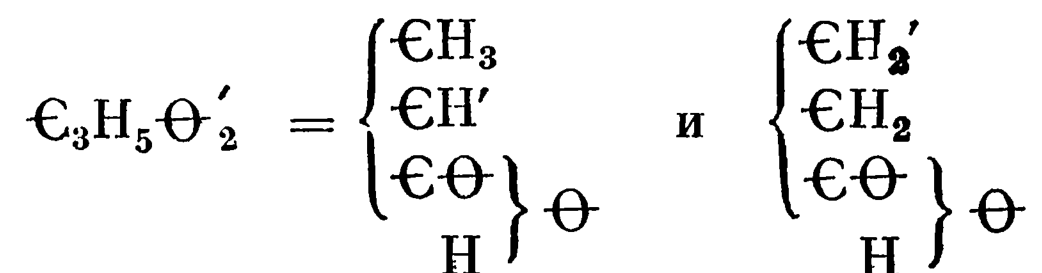


$Є_3H_6Ѳ_2 = \left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ ЄH_2\\ \left.\begin{matrix}ЄѲ\\ H\end{matrix}\right\}Ѳ\end{matrix}\right.$ водород углеродного атома, связанного с

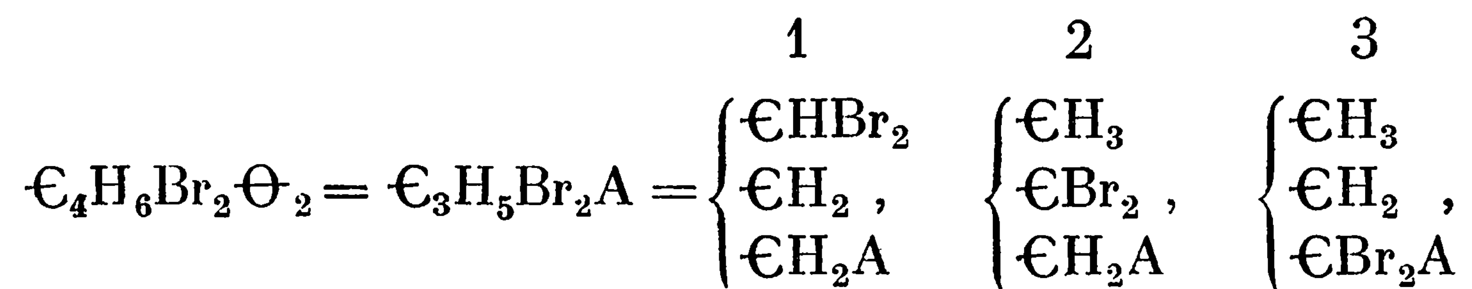
группой $\left.\begin{matrix}ꞒƟ\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$ или другого углеродного атома; таким образом, получились бы две изомерные, а не идентичные бромпропионовые кислоты

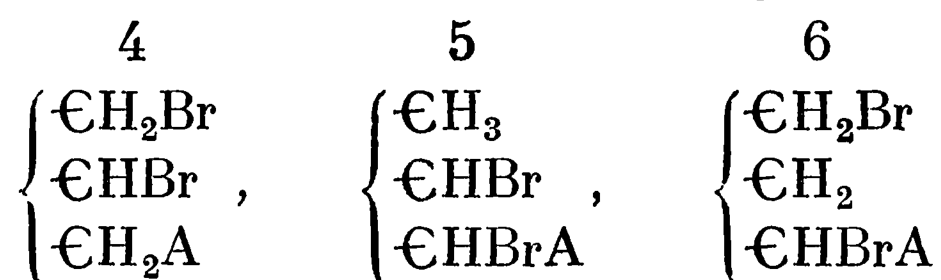


Если взять в данном случае радикал $(Ꞓ_3H_5Ɵ_2)' = Ꞓ_3H_6Ɵ_2 - H$, то можно с полным правом утверждать, что он в обоих случаях не будет идентичным, а именно:



С другой стороны, не следует упускать из вида, что, вообще говоря, количество атомов имеет гораздо более ограниченное влияние, чем их природа, на химический характер соединенных с ними атомов и групп, так, например: характер водяного остатка в пропиловом и аллиловом алкоголях остается почти одним и тем же, хотя количество водорода, присоединенное к углероду, связанному с остатком $HƟ$, составляет в первом случае семь, а во втором только пять атомов.—Применяя далее только что сказанное, можно представить себе шесть различных дважды бромированных масляных кислот, химическое строение которых, если обозначить для краткости группу $\left.\begin{matrix}ꞒƟ\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$ через A, может быть наглядно представлено следующим образом:





В каждом из этих замещенных атомы брома особым образом распределены между углеродными атомами, но, тем не менее, легко может случиться, что некоторые из этих бромированных кислот окажутся между собой почти или полностью идентичными; а именно: следует ожидать, что, соответственно сказанному выше, производные 1 и 4, а также 5 и 6 будут обнаруживать почти во всех случаях одинаковое химическое поведение. В обоих первых бром соединен с гидрогенизированным углеродом, который, в свою очередь, также связан с гидрогенизированным углеродом; в обоих последних один из бромированных атомов углерода связан с гидрогенизированным углеродом, другой — с окисленным углеродом. То обстоятельство, что количество водорода, соединенное с бромированным углеродом, различно в 1 и 4, а также в 5 и 6, едва ли окажет влияние на химическое поведение молекулы. Таким образом число действительно изомерных дважды бромированных масляных кислот с некоторой вероятностью может быть уменьшено до четырех.

Я не хочу утверждать, что все высказанные здесь заключения правильны, но позволяю себе думать, что принцип химического строения (конституции, точек приложения сродства) при последовательном проведении непременно ведет к таким же или подобным соображениям и что, с другой стороны, необходимость применения этого принципа со всеми его следствиями безусловно вытекает из общепринятых понятий об атомности элементов и о химической молекуле.

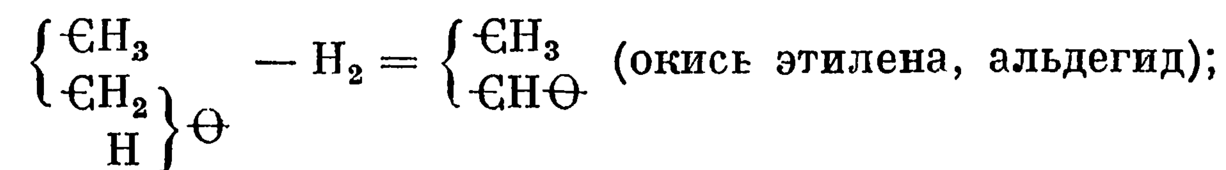
Ввиду краткости, с которой Кекуле разъясняет свои взгляды на изомерию, трудно высказаться о них с полной определенностью; тем не менее сразу можно заметить, что Кекуле в самом начале, говоря о расположении атомов, пони-

мает, собственно, под этим только химическую связь последних (конституцию в смысле Кольбе, химическое строение). Существенным для взглядов Кекуле является по крайней мере только эта связь, а не пространственное положение атомов; к тому же следует отметить, что суждение о расположении атомов в пространстве, основанное на изучении химических превращений, стояло бы в противоречии со сказанным [23] в учебнике Кекуле (том I, стр. 157). Кекуле примет, конечно, как это делает и Кольбе, что два окисленных атома углерода в янтарной кислоте и ее производных не могут иметь непосредственного значения для изомерии: две единицы сродства каждого из этих атомов связаны во всех случаях с кислородом, одна — с водяным остатком и одна — с (гидрогенизированным) углеродом. Изомерия малеиновой и фумаровой кислот может, следовательно, как думает Кольбе [14], основываться только на изомерии групп $Є_2H_2$, а изомерия дибром- и изодибром-янтарных кислот — на изомерии групп $Є_2H_2Br_2$. Химическое строение группы $Є_2H_4''$, которую оба химика представляют себе в янтарной кислоте связанной с $2\left(\left.\begin{matrix}ЄΘ\\H\end{matrix}\right\}Θ\right)'$, является, по их мнению, различным: Кекуле принимает, что каждый атом углерода соединяется здесь с 2H: $Є_2H_4 = \left\{\begin{matrix}ЄH_2'\\ЄH_2'\end{matrix}\right.$, и две свободные единицы сродства принадлежат поэтому различным углеродным атомам; Кольбе, наоборот, пишет формулу этилена $\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$ и думает, следовательно, что один углеродный атом соединен с H_3, другой — с H. Оба атома углерода, по этому последнему предположению, неравноценны, и две свободные единицы сродства принадлежат одному и тому же атому углерода. Не является невероятным, что возможны оба случая: $\left\{\begin{matrix}ЄH_2\\ЄH_2\end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH\end{matrix}\right.$; но какая из этих групп действительно представляет собой этилен и насколько они должны отличаться

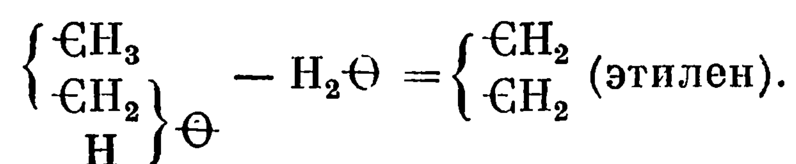
друг от друга, в настоящее время с уверенностью решить еще трудно. Однако если припомнить, что в альдегиде в высшей степени вероятно присутствие группы $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, содержащей метил, и что остаток альдегида C_2H_4 не идентичен, а лишь изомерен с этиленом, то для этилена скорее подойдет формула $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$*.—В ее пользу можно привести, кроме того, еще один факт: этилен получается, как я показал [24], если образуются свободные группы CH_2, а формула этилена $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ делает необходимым невероятное предположение, что при этом способе образования этилена одна из двух одинаковых групп CH_2, находящихся в одних и тех же условиях, отнимает у другой половину ее водорода.

Как бы то ни было, не подлежит никакому сомнению, что в янтарной кислоте имеется настоящий этилен. Если формула этилена $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$, то нет основания рассматривать оба соединенные между собой атома углерода янтарной кислоты как неравноценные: они находятся в равных химических условиях, а именно: каждый из них соединен, кроме H_2, еще с группой $\left(\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$. Если, следовательно, тот или другой атом углерода такого этилена потеряет свои два атома водорода, то нет никакой химической причины для того, чтобы образовавшиеся в обоих случаях ненасыщенные молекулы должны были бы быть раз-

* Образование из алкоголя $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ то этилена, то этилидена могло бы быть объяснено потерей различных атомов водорода:

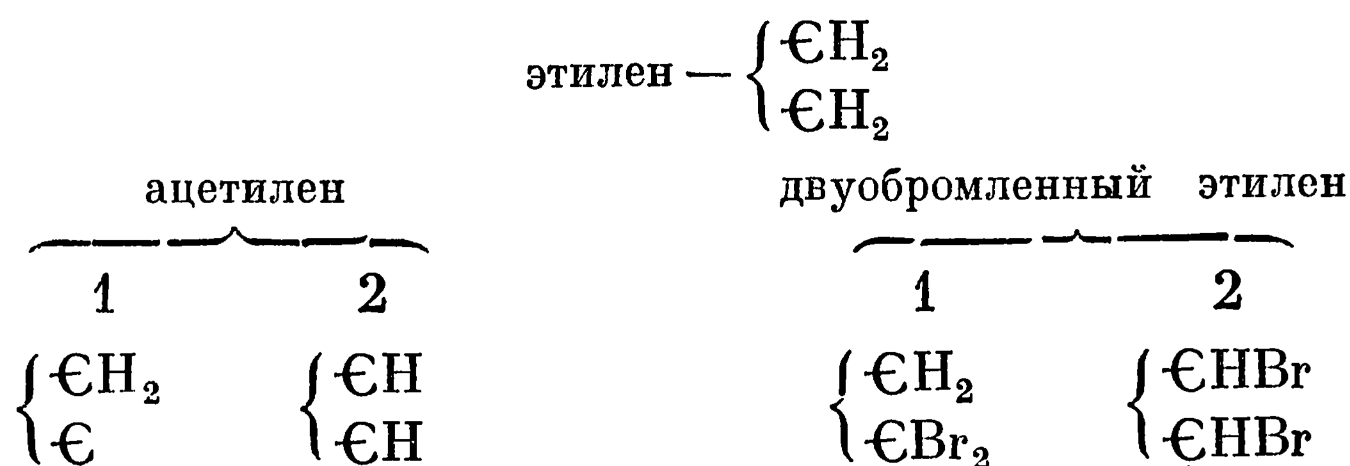


$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. \text{ (окись этилена, альдегид);}$$



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right. \text{ (этилен).}$$

личными, как это думает Кекуле. При этом не видно, следуя точке зрения Кекуле, почему же немыслим третий случай, когда каждый атом углерода терял бы один атом водорода.— Если же, наоборот, принять вместе с Кольбе, что отделяющийся водород принадлежит в одном случае одному, а в другом обоим атомам углерода, то, придерживаясь для этилена формулы $\begin{cases} ЄH_2 \\ ЄH_2 \end{cases}$, получим две действительно химически различных группы и будем иметь два изомерных ацетилена и два изомерных двубромленных этилена:



Для формулы этилена $\begin{cases} ЄH_3 \\ ЄH \end{cases}$ получаются, совершенно так же, как это принимает Кольбе, два случая, идентичные с вышеприведенными формулами ацетилена, и две формулы — для дважды бромированного этилена:



Из этого видно, что, следуя принципу химического строения, в обоих этих случаях можно получить одинаковые результаты и что хотя формула этилена Кекуле более вероятна, заключения Кольбе кажутся более обоснованными *.

---

* Трудно понять, почему Эрленмейер (Z. f. Ch., *1863*, 22) склонен считать, что при образовании дегидрогенатов отделяющаяся пара водородных атомов каждый раз отщепляется от двух различных атомов

Что касается изомерии бромпировинных кислот[25], а также аконовых кислот [26], то здесь имеет место случай, не совсем аналогичный предыдущему. Здесь, как и там, причину изомерии нужно искать в различии содержащихся в кислотах алленов или бромированных пропиленов, но в то время, как оба углеродных атома этилена (формула Кекуле) в янтарной кислоте находятся в одинаковых условиях, три углеродных атома пропилена, если принять для последнего формулу $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{array}\right.$, не все равноценны в пировинной кислоте. Если вновь принять $\left.\begin{array}{l}\text{ЄΘ}\\ H\end{array}\right\}\Theta = A$, то формула, выражающая химическое строение пировинной кислоты, будет $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H_2A\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right.$; здесь, следовательно, два атома углерода соединены, с одной стороны, с гидрогенизированным углеродом, с другой стороны, с окисленным углеродом (— с А) и водородом, а третий атом углерода связан только с гидрогенизированными атомами углерода и водородом.

углерода. Это мнение предполагает неравенство всех или, по меньшей мере, некоторых водородных атомов в этилене; однако до сих пор для этого предположения, повидимому, нет никакого серьезного основания. Если бы все 4 атома водорода были неравноценны, то должны были бы существовать 4 дегидрогената янтарной кислоты. В самом деле, если представить янтарную кислоту как $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^aH^bA\\ \text{Є}H^cH^dA\end{array}\right.\left(A = \left.\begin{array}{l}\text{ЄΘ}\\ H\end{array}\right\}\Theta\right)$, то нет основания полагать, что, например, дегидрогенат $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^aA\\ \text{Є}H^cA\end{array}\right.$ должен будет отличаться от дегидрогената $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^bA\\ \text{Є}H^dA\end{array}\right.$, если атомы водорода равноценны. Если, наоборот, принять неравноценность всех атомов водорода этилена, то будут возможны 4 дегидрогената:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^aA\\ \text{Є}H^cA\end{array}\right., \quad \left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^bA\\ \text{Є}H^cA\end{array}\right., \quad \left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^aA\\ \text{Є}H^dA\end{array}\right. \quad \text{и} \quad \left\{\begin{array}{l}\text{Є}H^bA\\ \text{Є}H^dA\end{array}\right.$$

Поэтому представляется вероятным, что, смотря по тому, потеряет ли свой водород или обменит его на бром один из двух первых или последний (третий) атом углерода, образуются два изомерных, а не идентичных производных. Но поскольку соединенные с А углеродные атомы равноценны, не ясно, почему производные, образовавшиеся благодаря тому, что тот или другой из этих углеродных атомов потеряет или заместит свой водород, должны быть изомерными, а не идентичными. Точка зрения Кекуле, что выделяющиеся или замещающиеся атомы водорода принадлежат каждый раз лишь одному атому углерода, приводит таким образом к принятию только двух изомеров. С другой стороны, остается, как и выше в случае янтарной кислоты, не объясненным, почему два атома водорода должны отделяться не от двух углеродных атомов одновременно, а всегда только от одного. Если, наоборот, принять, придерживаясь для пропилена формулы $\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{array}\right.$, что многократно упоминавшиеся водородные атомы отделяются то от одного, то от двух углеродных атомов, будут возможны четыре следующих действительно различных случая:

кислоты с ненасыщенной молекулой:

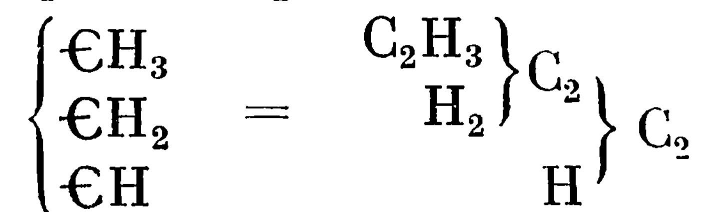
$$\begin{array}{cccc}
1 & 2 & 3 & 4\\
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}HA'\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}HA'\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}A''\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}HA'\\ \text{Є}H'\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H_2A\\ \text{Є}''\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right.
\end{array}$$

бибромкислоты:

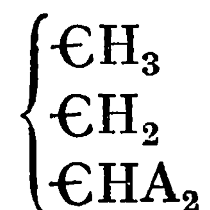
$$\begin{array}{cccc}
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}HBrA\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}HBrA\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}Br_2A\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}HBrA\\ \text{Є}HBr\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right. &
\left\{\begin{array}{l}\text{Є}H_2A\\ \text{Є}Br_2\\ \text{Є}H_2A\end{array}\right.
\end{array}$$

Подобным путем можно было бы сделать выводы о возможных изомерах яблочной и винной кислот.

Если, следуя взгляду Кольбе, выразить наглядно формулой химическое строение пропилена,



то формула пировинной кислоты будет

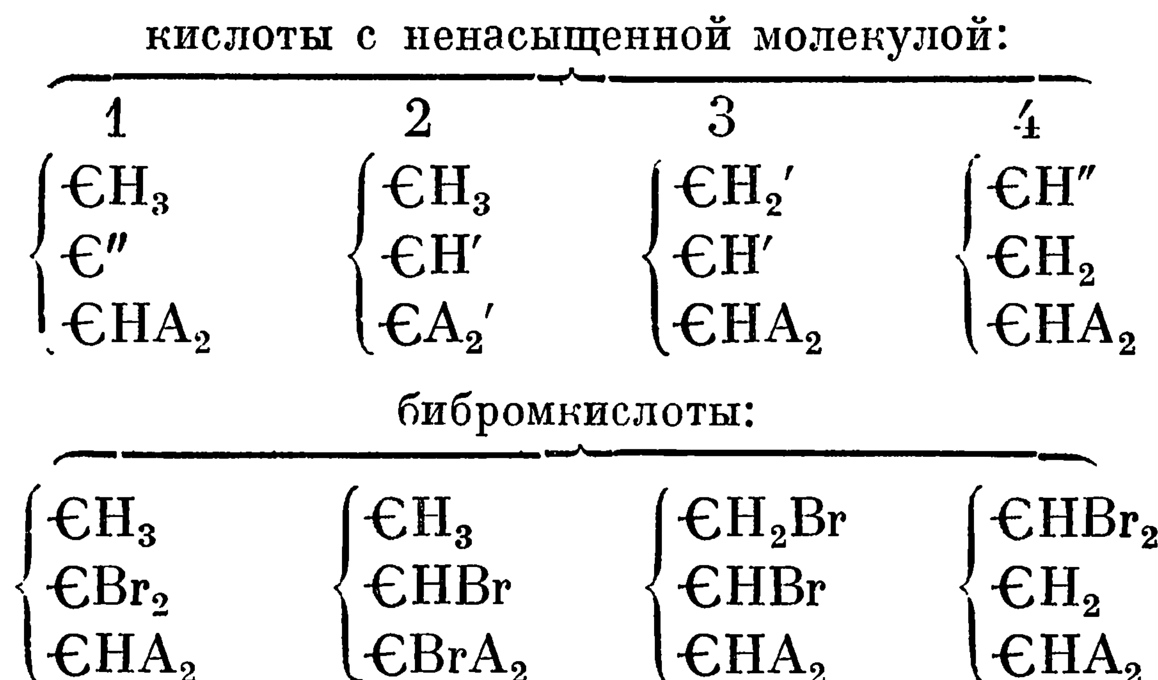


Все три углеродных атома в последней оказываются при этом неравноценными, но не в равной степени: два из них отличаются от третьего тем, что этот последний связан с $A_2 = \left(\left. \begin{matrix} \text{Є}\Theta \\ H \end{matrix} \right\} \Theta \right)_2$, а между собой они различаются количеством соединенных с ними атомов водорода. Но как уже замечалось выше, мы вправе предположить, что это последнее различие будет гораздо менее ясно выражено и, быть может, подчас едва заметно.— Если принять неравноценность всех трех углеродных атомов или только третьего, связанного с А, с другими двумя, то, во всяком случае, выводы Кольбе, которые касаются изомерии аллиленов и дважды бромированных пропиленов (в кислотах), оказываются едва ли правильными *.

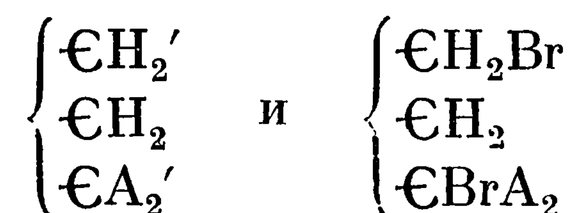
---

* Легко заметить, что исходный пункт рассуждений Кольбе — принцип химического строения (суждение о точках приложения химического сродства) — находится здесь на заднем плане, а схематическое выведение формул посредством замещения, наоборот, на переднем. Известное преимущество этого последнего приема состоит в том, что он может просто и наглядно объяснять отношения между более простыми и выводимыми из них более сложными соединениями совсем так же, как типы Жерара. Но он одновременно затемняет истинный смысл формул и может, препятствуя таким образом последовательному применению главного принципа, дать повод к ошибочным выводам. Однако это последовательное применение само по себе способно, конечно, не менее, чем схематические формулы замещения, привести к правильному суждению о вышеупомянутых отношениях.

Если перевести формулы Кольбе на язык приведенных выше формул, то будем иметь:



Очевидно, что если принять высказанное выше предположение о равноценности двух атомов углерода, то два вещества, выраженные двумя последними формулами, будут стоять ближе друг к другу, чем к остальным; в обоих бром или свободное сродство принадлежит гидрогенизированным и не соединенным с А углеродам. Наоборот, если рассматривать все три атома углерода как неравноценные, то окажется, что возможны не четыре, как думает Кольбе, а пять изомерных ненасыщенных и столько же дважды бромированных кислот, а именно: тогда возможен еще следующий случай:

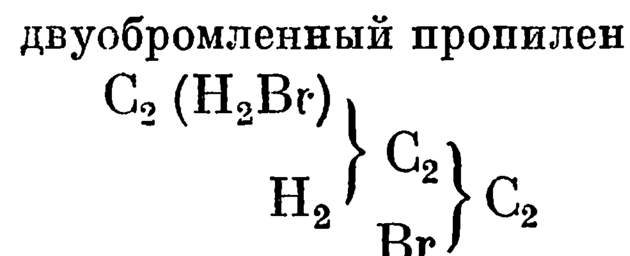


Эти формулы [27] отличаются от приведенных выше, конечно, не меньше, чем последние между собой, и нужно было бы в этом случае добавить к формулам Кольбе, придерживаясь его способа написания, еще следующие:

аллилен

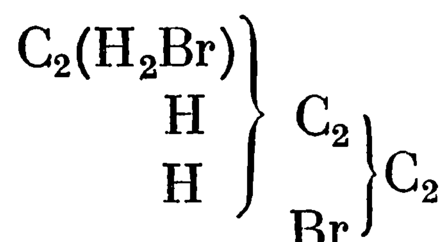


двуобромленный пропилен

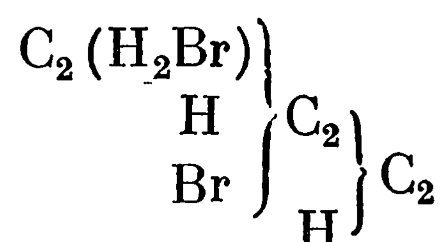


О том, что эти две формулы возможны с точки зрения Кольбе, я думаю, можно с уверенностью заключить по их сходству с теми, которые дает сам Кольбе. В самом деле, вторая из приведенных здесь формул отличается, например, от формулы Кольбе (третьей по порядку)[28] лишь тем, что атом брома и атом водорода обменены местами.

Моя формула по способу написания Кольбе

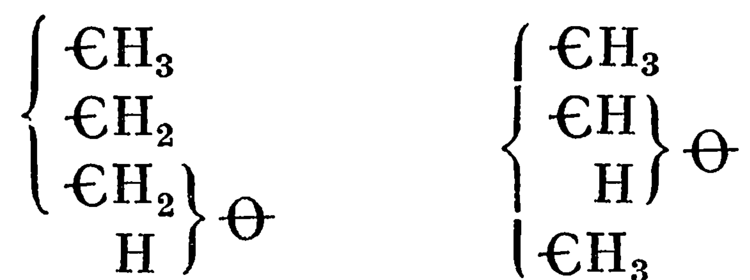


Формула Кольбе [29]

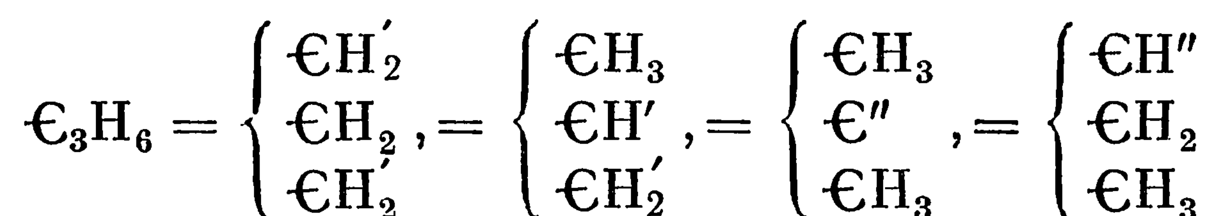


Что касается соображений Кольбе[30] о полученном из ацетона пропиловом алкоголе, то следует заметить, что в данном случае, как и во всех других, для поисков в правильном направлении причин изомерии суждение о химическом строении гораздо более пригодно, чем схематическое выведение формулы путем замещения.

Как и формула замещения Кольбе, это суждение заставляет предвидеть существование двух пропиловых алкоголей:

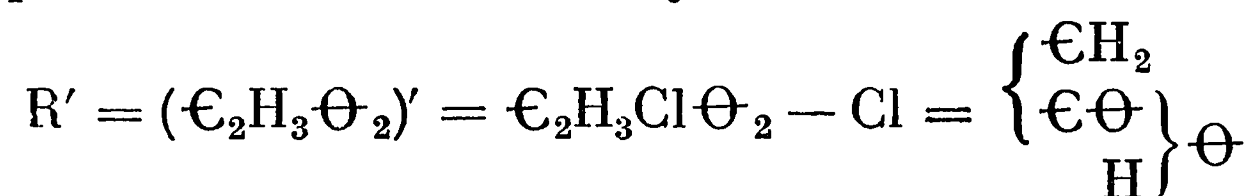


Первая формула — та, которую Кольбе придает нормальному алкоголю, а вторая — та, которую он придает пропиловому алкоголю, полученному из ацетона. Следуя тому же принципу, можно далее притти к предположению, что возможны четыре изомерных пропилена:



Два первых будут отличаться друг от друга меньше, чем от третьего, так как их углеродные атомы разнятся лишь количеством соединенного с ними водорода, а у третьего один атом углерода совсем не гидрогенизирован; четвертый же стоит еще ближе ко второму, чем первые два между собой.

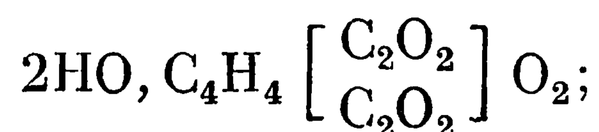
Коль скоро будет упущено из вида химическое строение как реагирующих, так и образующихся при реакции веществ, а также влияние этого строения на ход реакции, легко можно притти к мало обоснованным выводам. Пример этого виден в предположении Кольбе [31] о конституции (химическом строении) и способе образования ди- и тригликоламидокислот Гейнца. — Нет ничего проще предположения, что образование гликоколя и этих кислот полностью аналогично образованию, например, метиламина, ди- и триметиламина из бромистого метила и аммиака, иначе говоря, что здесь, как и в только что приведенном случае, реакция состоит просто в двойном обмене, при котором одноаффинный остаток (R′), образующийся из органической молекулы путем потери одного атома галоида, вступает на место того или иного атома водорода в аммиаке. Это значит, что R′ и 2H, или 2R′ и H, или 3R′ соединяются в одну молекулу атомом азота, действующим тремя единицами сродства. В настоящем случае



$$R' = (\text{Ꞓ}_2H_3\text{Ɵ}_2)' = \text{Ꞓ}_2H_3Cl\text{Ɵ}_2 - Cl = \left\{\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_2 \\ \left.\begin{matrix}\text{ꞒƟ} \\ H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\end{matrix}\right.$$

Поэтому излишне всякое допущение (Кольбе) образования ненасыщенной молекулы (монохлоруксусная кислота м и н у с соляная кислота), и легко понять, что при применении концентрированного раствора аммиака образуются в первую очередь первичные, а при употреблении разбавленного — вторичные и третичные продукты замещения. Одновременно становится ясным, что отношение между дигликоламидокислотой и аспарагиновой кислотой того же рода, как, например, между

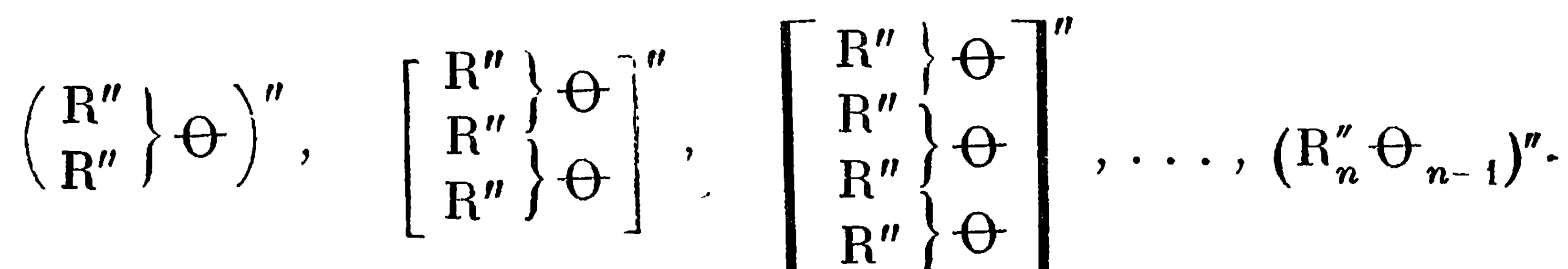
диметиламином и этиламином, так что здесь, следовательно, имеет место настоящая метамерия.—В аспарагиновой кислоте (янтарной кислоте, яблочной кислоте и т. д.), как и в этиламине, все атомы углерода непосредственно связаны между собой, как это наглядно представляет и формула Кольбе:



$$2HO, C_4H_4 \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2;$$

в ди- и тригликоламидокислотах, а также в ди- и триметиламине они, наоборот, соединены только посредством полиаффинного атома азота.—Факты учат, что вообще группы или атомы, которые соединены в молекулу через полиаффинный атом, распадаются, как только устраняется этот атом — причина связи. Так, например, при действии иодистого фосфора из молекулы обыкновенного и смешанного эфира, где два одноатомных алкогольных радикала связаны через диаффинный кислород, образуются две молекулы иодюра, так как атом кислорода замещается иодом, а этот последний не может связывать два радикала вследствие своей одноатомности.—Можно с достаточной определенностью предположить, что полигликоламидокислоты Гейнца должны обнаружить такое же поведение и давать только молекулы, содержащие $Є_2$ (вероятно, гликоловую кислоту), как только будет отщеплен их азот действием азотистой кислоты или других реагентов. Более вероятным, чем предложение Кольбе, кажется допущение Вюрца, что дигликоламидокислота должна дать при действии азотистой кислоты дигликоловую кислоту. В этом случае единицы сродства одноатомных органических остатков, бывшие перед этим связанными с азотом, насытились бы не каждая одним водяным остатком, а обе одновременно диаффинным атомом кислорода. Чтобы быть вправе с достаточной вероятностью ожидать при действии азотистой кислоты подобного превращения дигликоламидокислоты (в присутствии в о д ы), следует допустить также и аналогичную простую реакцию для

тригликоламидокислоты; я полагаю, что это представит некоторые трудности. Одновременно я считаю вероятным, что может существовать кислота, действительно метамерная с дигликоламидокислотой Гейнца, которая стоит в таком же отношении к дигликоловой кислоте, как гликокол к гликоловой кислоте, и поэтому даст при действии азотистой кислоты дигликоловую кислоту [32]. Те же, основанные на принципе химического строения соображения, которые привели меня к этому предположению, быть может, окажутся полезными для того, чтобы разъяснить некоторые вопросы, касающиеся природы и поведения поликислот, полиалкоголей и их производных. Прекрасные исследования Вюрца показали, как известно, что одна или несколько молекул окиси этилена, соединяясь непосредственно с аммиаком, образуют ряд кислородсодержащих оснований, причем в одну молекулу этих оснований могут вступить больше чем четыре молекулы окиси этилена,— обстоятельство, которое затрудняло причисление упомянутых оснований к типу аммиака, но находит свое объяснение в нижеследующем. Если рассмотреть состав поликислот и полиалкоголей, то оказывается особенно характерным, что каждая двухатомная группа, которая вступает в молекулу, всегда привлекает с собой один атом кислорода. Таким образом, совершенно естественно предположить, что этот кислород и является причиной связи двухатомных радикалов. Ясно, что подобная сложная группа снова может быть двухатомной и что вообще, если обозначить через R атом или группу, то получим: $R''+R'' = R''$, $R''+R''+R''= = R''$, $nR'' = R''$. Так, например, независимо от числа соединяющихся двухатомных групп, может получиться следующий ряд все более и более сложных радикалов, которые все будут двухатомными:



То же самое можно видеть при образовании углеводородов $\text{Є}_n H_{2n}$ путем соединения многих молекул гипотетического метилена:

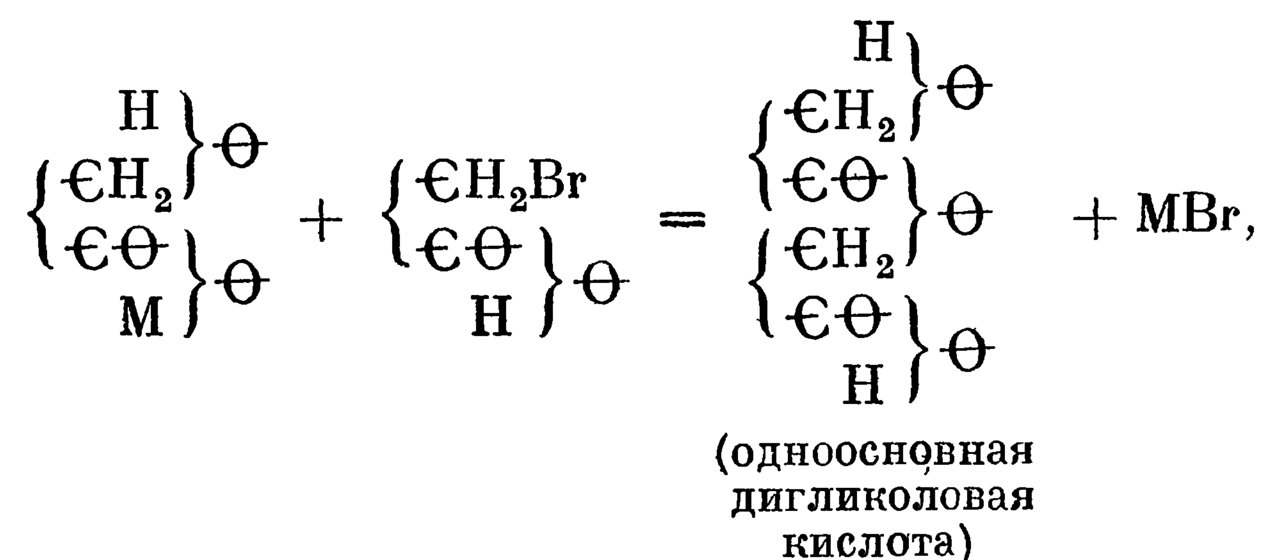
$$\text{Є}H_2'',\ \left(\begin{Bmatrix}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{Bmatrix}\right)'',\quad \left[\begin{Bmatrix}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{Bmatrix}\right]'',\quad \left[\begin{Bmatrix}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{Bmatrix}\right]''\cdot\quad n\,(\text{Є}H_2)'' = (\text{Є}_n H_{2n})''.$$

Поэтому, я полагаю, что во всех полиэтиленовых алкоголях, полигликоловых кислотах и т д. повторяется общая формула $\left.\begin{matrix}R''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, которая отвечает также обычным гликолам и двухатомным кислотам. Разница состоит лишь в том, что в радикале R'' гликолов и двухатомных кислот все углеродные атомы связаны между собой непосредственно, а в радикале полиэтиленовых алкоголей и полигликоловых кислот углерод распределен на несколько групп, которые все соединены не непосредственно, а через кислород. Таким путем можно получить, например, следующие выражающие химическое строение формулы:

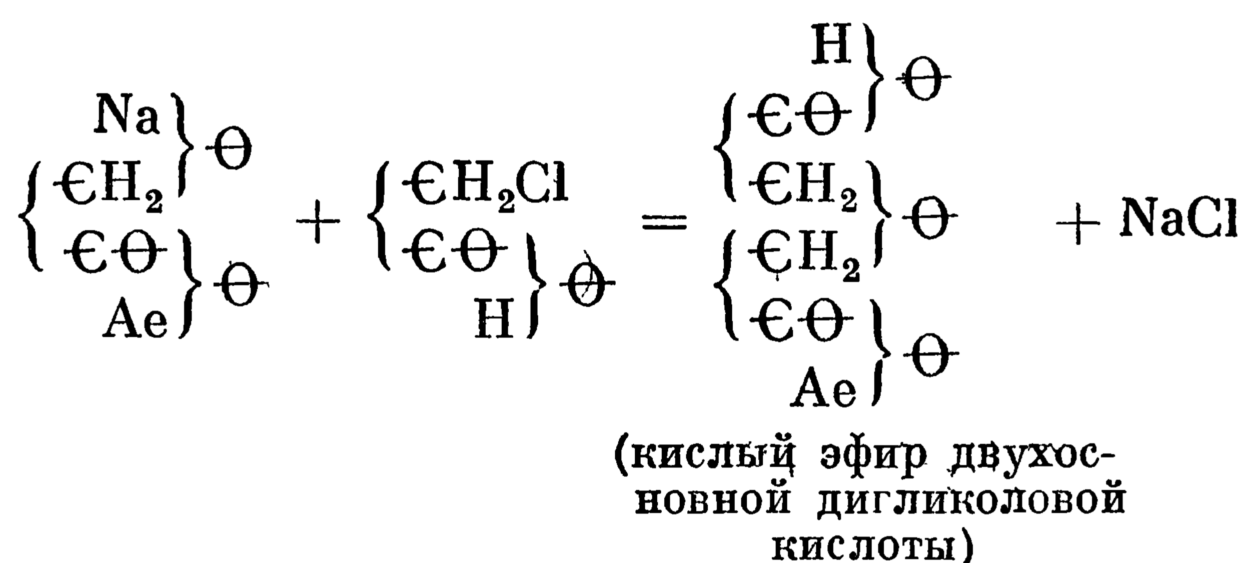


С этой точки зрения видна возможность существования двух изомерных дигликоловых кислот. Их различие должно было бы

состоять в том, что в одной содержится один кислый и один алкогольный водяной остаток, а в другой — два кислых водяных остатка. Первая должна была бы образоваться при действии монохлоруксусной кислоты на соли гликоловой кислоты. Однако, как известно, по опытам Гейнца, эта реакция не удалась; применение монобром- или моноиодуксусной кислоты привело бы, возможно, к удовлетворительным результатам. Кислый этиловый эфир второй, уже известной кислоты, быть может, получился бы действием монохлоруксусной кислоты на нейтральный моноэтиловый эфир гликоловой кислоты, в котором водород алкогольного водяного остатка замещен натрием. Следующие формулы * наглядно выражают эти реакции и химическое строение изомерных дигликоловых кислот:



(одноосновная дигликоловая кислота)

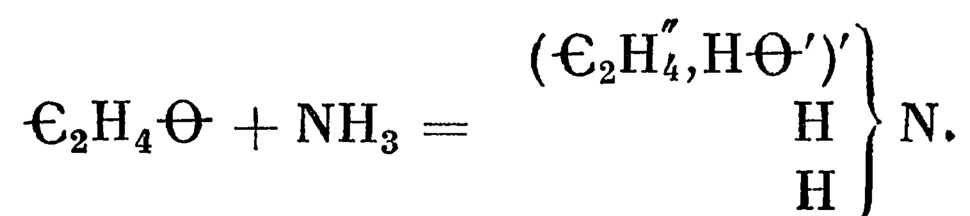


(кислый эфир двухосновной дигликоловой кислоты)

---

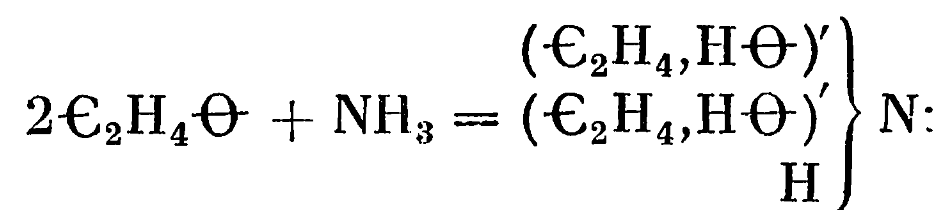
* Если я применяю здесь, как и в предыдущем, такие формулы, которые не совсем удобны для выражения химического строения, то я руковожусь при этом мыслью, что они по своему виду довольно близки к типическим формулам и потому должны быть легче поняты, чем какие-либо иные.

Далее следует принять, что сложный радикал $[R''_n \text{Ө}''_{n-1}]''$ в большинстве других случаев может действовать, как простой R'', следовательно, давать также производные типа аммиака. С другой стороны, известно, что из двухатомной группы, когда в нее вступает одноаффинный остаток или атом, образуется одноатомная группа. Эти два обстоятельства объясняют существование вюрцовских кислородсодержащих оснований и ведут к принятию множества изомерных веществ. — Если окись этилена действует на аммиак, то один атом водорода последнего переходит к кислороду и образует водяной остаток, который остается связанным с этиленом и превращает последний в одноатомный оксиэтил $(\text{€}_2H_4, H\text{Ө})'$, а затем соединением оксиэтила с аммиаком образуется основание:

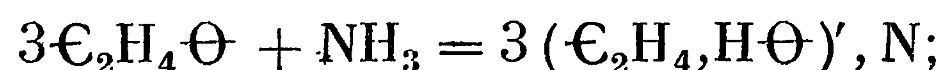


$$\text{€}_2H_4\text{Ө} + NH_3 = \left.\begin{matrix}(\text{€}_2H''_4, H\text{Ө}')' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N.$$

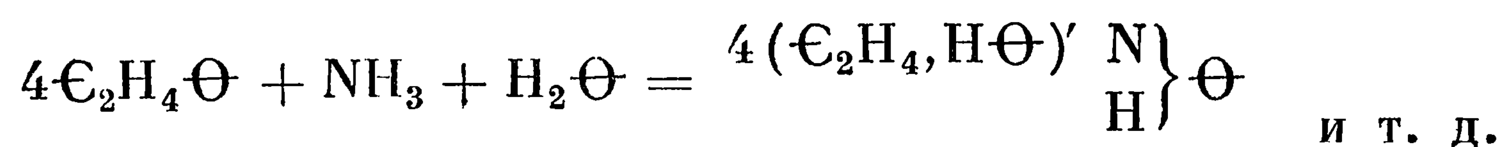
То, что в подобных основаниях действительно имеется водяной остаток (атом водорода, соединенный с атомом кислорода) или несколько водяных остатков, не подлежит сомнению согласно исследованиям А. В. Гофмана.—Совершенно таким же образом, как первичный амин, могут образовываться вторичные и третичные амины и аммонийные основания:



$$2\text{€}_2H_4\text{Ө} + NH_3 = \left.\begin{matrix}(\text{€}_2H_4, H\text{Ө})' \\ (\text{€}_2H_4, H\text{Ө})' \\ H\end{matrix}\right\} N:$$



$$3\text{€}_2H_4\text{Ө} + NH_3 = 3\,(\text{€}_2H_4, H\text{Ө})', N;$$

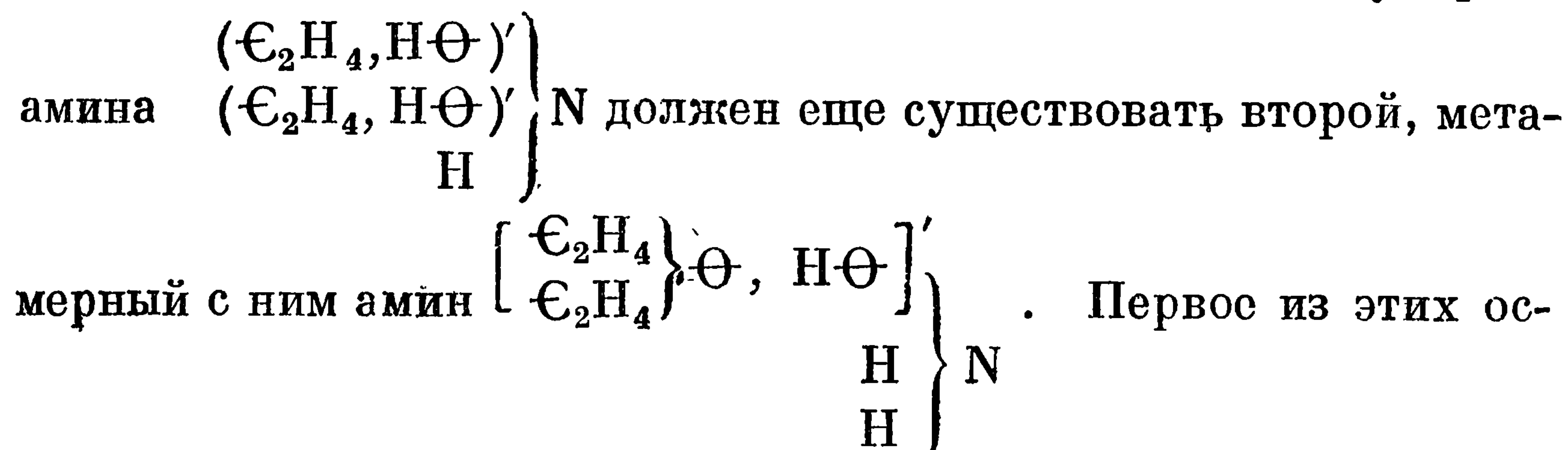


$$4\text{€}_2H_4\text{Ө} + NH_3 + H_2\text{Ө} = 4\,(\text{€}_2H_4, H\text{Ө})' \left.\begin{matrix}N \\ H\end{matrix}\right\} \text{Ө}$$

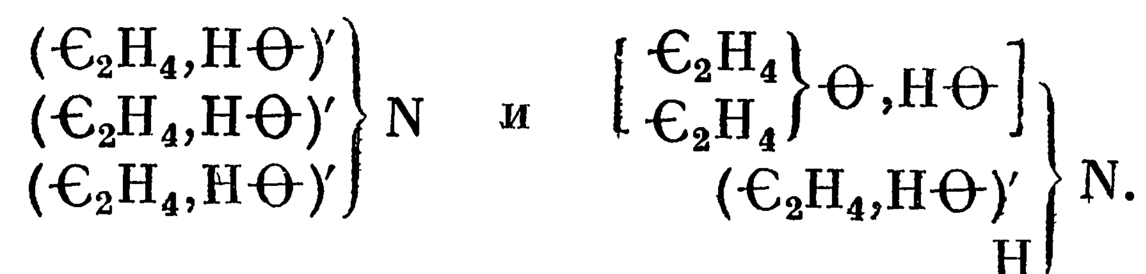
и т. д.

Во всех этих случаях углеродные группы связаны в одну молекулу полиаффинным атомом азота, но они могут, как сказано

выше, быть связаны кислородом. Соответственно этому кроме

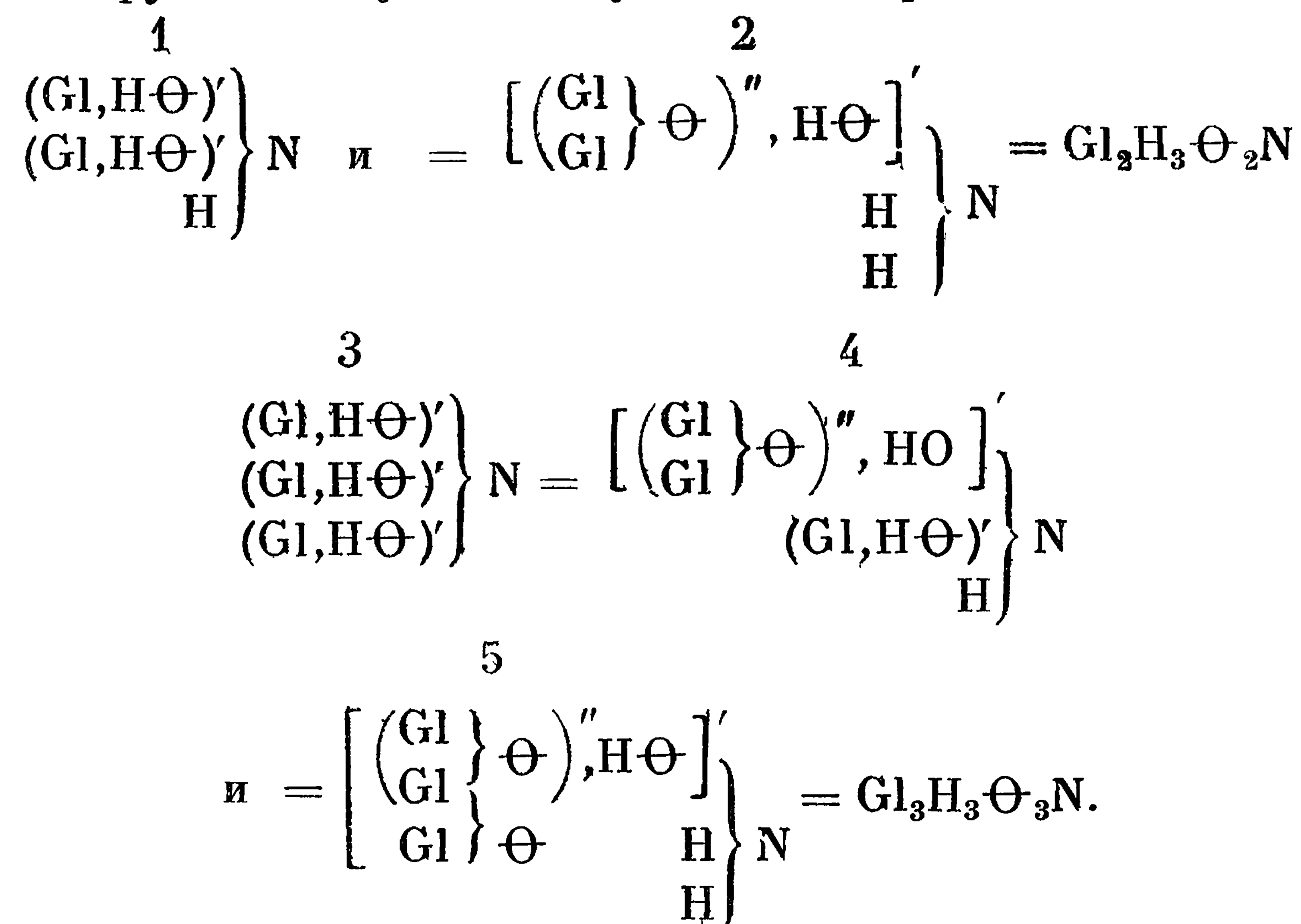


нований представляет собой вторичный амин (имидное основание) гликола в том случае, когда это вещество реагирует, как одноатомный алкоголь, $\left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_4,H\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, второе — первичный амин (амидное основание) диэтиленового алкоголя. Точно так же должны существовать два следующих метамерных вещества:



Дальнейшее развитие этой точки зрения не представляет никаких трудностей, и ясно, что здесь могут образовываться в почти неограниченном числе изомерные вещества, которые различаются между собой количеством непосредственно связанного с азотом водорода (аммиачного, типического водорода). Соответственно этому их природа легко может быть установлена простым метилированием (или этилированием и т. д.). Водород водяных остатков, который, вероятно, не подвергается действию иодистого метила и т. д., может быть, повидимому, замещен косвенным путем (обработкой сначала натрием, а затем иодистым соединением или обработкой алкоголятом натрия соответствующих оснований, которые содержат галоид вместо водяного остатка). — Приблизительно то же относится и к поликислотам.

Если обозначить гликолил $(C_2H_2O)''$ как Gl, то будем иметь среди других следующие случаи метамерии:



1 и 3 представляют собой ди- и тригликоламидокислоты Гейнца (вторичный и третичный амины), 2 и 5—амидокислоты, которые находятся в таком же отношении к ди- и тригликоловым кислотам, как гликокол к гликоловой кислоте; обе они — первичные амины [34]. Амидокислота 4 является вторичным амином, она представляет собой промежуточный продукт и, возможно, превращается при действии азотистой кислоты в гликоловую и дигликоловую кислоты [35].

Пусть изложенная выше точка зрения побудит к некоторым опытам в указанных здесь направлениях!

Казань, 3/15 июля 1863 г

9

О ТРЕТИЧНОМ ПСЕВДОБУТИЛЬНОМ АЛКОГОЛЕ (ТРИМЕТИЛИРОВАННОМ МЕТИЛЬНОМ АЛКОГОЛЕ)[1]

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1864*, 385—402

Недавно опубликованные мной опыты [2] показали, что при реакции между хлорокисью углерода и цинкметилом образуется кристаллический продукт, при разложении которого водой получается жидкость алкогольного характера. Однако действительное течение реакций, истинная природа кристаллов, так же как и жидкого вещества, остались в то время для меня неясными. Для того чтобы пролить свет на все это, я предпринял ряд новых опытов, приведших к желаемой цели. Эти опыты, результаты которых я сообщаю ниже, полностью установили, что названная жидкость является не смесью двух алкоголей C_3H_8O и $C_4H_{10}O$, как я предполагал ранее, а третичным псевдобутильным алкоголем (триметилированным метильным алкоголем), существование которого было предсказано уже Кольбе [3].

Будучи уверен, что при реакции между фосгеном и цинкметилом согласно теории должен образоваться или ацетон или хлористый ацетил, я сначала приступил к изучении действия цинкметила на эти два вещества. Так как по опытам Пебаля и Фрейнда[4] при действии цинкметила на хлористый ацетил образуется ацетон, то легко было бы предположить что последний с цинкметилом мог бы дать упомянутую выше, алкогольную жидкость. Между тем опыт показал, что это не так. При обычной температуре цинкметил действует на ацетон медленно, при нагревании — быстро; при этом возникают белая прозрачная амофорная масса, вероятно гидрат окиси

цинка, и маслянистое вещество с довольно сильным и неприятным запахом, которое, повидимому, является углеводородом. Следовательно, нет ничего невероятного, что реакция в данном случае состоит только в отщеплении элементов воды от ацетона. Так как образование вещества алкогольного характера из ацетона не удалось, то я повторил опыт Пебаля и Фрейнда в несколько измененном виде, а именно: я подвергал действию хлористого ацетила не эфирный раствор цинкметила, как поступали эти химики, а чистый цинкметил. Реакция протекала крайне бурно, и, обработав водой образовавшуюся красновато-коричневую густую жидкость, я отогнал более летучую часть водного раствора. Выделенная из дестиллята при помощи поташа эфирная [5] жидкость обладала характерным запахом и температурой кипения ацетона. С концентрированным раствором кислого сернистокислого натрия она образовала характерные чешуйки производного ацетона, причем происходило заметное выделение тепла. Этот опыт, следовательно, вполне подтвердил указание Пебаля и Фрейнда.

Чтобы умерить бурное течение реакции между хлористым ацетилом и цинкметилом и изменить, по возможности, ее направление, я подвергал взаимодействию оба тела в парообразном состоянии. С этой целью в баллон, наполненный углекислотой и содержащий некоторое количество цинкметила, я вносил в пробирке хлористый ацетил. Спустя несколько дней стенки баллона покрылись кристаллами, состоящими из тонких игл. Очень незначительное количество кристаллов в дальнейшем не увеличивалось, в пробирке же образовалась вышеупомянутая густая масса красновато-коричневого цвета. После того как я повторил этот опыт при разнообразных условиях, мне удалось получить немного кристаллического соединения, которое обладало такими же свойствами, как и кристаллы, образующиеся при реакции цинкметила с фосгеном; при обработке водой оно выделяло газ, выпадала окись цинка и получалось несколько капель уже известной алкогольной жидкости, застывавшей при охлаждении в кристаллы.

Оставалось выяснить условия, при которых кристаллическое вещество получается как главный продукт реакции хлористого ацетила и цинкметила. После многих неудачных опытов мне все же удалось добиться этого полностью. Так, если хлористый ацетил (около одного объема) очень медленно прибавлять к избытку цинкметила (около четырех объемов), причем сосуд с последним веществом держать погруженным до краев в ледяную воду, то смесь лишь слегка окрашивается и не густеет. Спустя некоторое время из жидкости выпадают большие прозрачные бесцветные кристаллы, выделение которых в течение двух дней полностью заканчивается. Чтобы удобным образом добиться постепенного и медленного приливания хлористого ацетила к цинкметилу, освободить образующиеся кристаллы от избытка цинкметила и получить их в чистом виде, я поступал следующим образом[6]. Стеклянная трубка, толщиной в палец, на одном конце вытягивалась в капилляр, и последний отгибался назад. На расстоянии двух-трех дюймов от другого конца трубка суживалась и, кроме того, в середине сгибалась под тупым углом Имеющий сужение конец трубки соединялся, во-первых, с аппаратом для получения угольной кислоты и, во-вторых, через холодильник Либиха с сосудом, содержащим хлористый ацетил После того как весь аппарат наполнился сухой углекислотой и нижний оттянутый и отогнутый назад конец трубки был заплавлен, в нее вносился цинкметил и вся трубка хорошо охлаждалась; хлористый ацетил медленно перегонялся к цинкметилу через холодильник, охлаждаемый ледяной водой. После этого трубка заплавлялась в верхнем суженном конце и оставлялась на 2—3 дня в таком положении, чтобы смесь находилась в нижнем вытянутом и отогнутом конце. После того как количество выделяющихся кристаллов перестало увеличиваться, маточная жидкость с них сливалась в другой конец трубки осторожным повертыванием последней. Затем этот конец трубки осторожно нагревался, а другой конец ее с находящимися там кристаллами охлаждался. При этом удавалось перегонять чистый цинкметил на кристаллы и тем самым обмывать их. После

полного освобождения кристаллов от жидкости сначала открывался вытянутый и отогнутый конец трубки и присодинялся к аппарату с углекислотой, а затем открывался другой конец трубки и над кристаллами пропускалась струя углекислоты сначала при обыкновенной температуре, напоследок при легком подогревании. При этом цинкметил полностью удалялся, и кристаллы получались совершенно сухими и чистыми.

Приготовленное таким образом вещество представляет собой довольно большие хорошо образованные, вертикальные ромбические призмы, которые благодаря сильно притупленным боковым ребрам имеют вид пластинок. Эти более тупые ребра составляют угол приблизительно в 108°, а по форме кристаллы довольно похожи на аррагонит, тяжелый шпат или целестин. Пока кристаллы не находятся в соприкосновении с воздухом или влагой, они совершенно прозрачны и блестят, как стекло, но при сушении в струе углекислоты их поверхность становится матовой. При обработке кристаллов водой образуются метан, окись цинка, хлористый цинк и жидкость алкогольного характера. Анализ кристаллов дал следующие величины:

1) 0,4835 г вещества дали при сожигании с окисью меди и окисью свинца 0,4795 г углекислоты и 0,2415 г воды;

2) 0,4770 г вещества дали 0,2910 г окиси цинка;

3) 0,5435 г вещества дали 0,2885 г хлористого серебра,

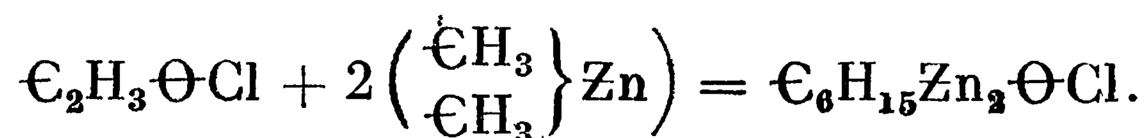
4) 0,3233 г вещества дали 0,1723 г хлористого серебра.

В процентах:

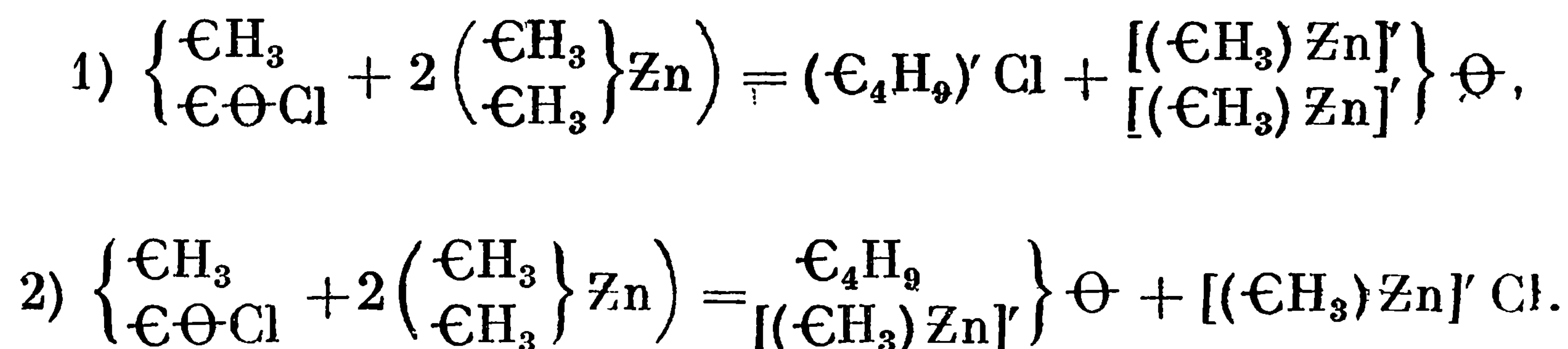
	1	2	3	4
Є =	27,05	»	»	»
H =	5,54	»	»	»
Zn =	»	49,07	»	»
Cl =	»	»	13,12	13,17

Эти числа приводят к формуле $Є_6H_{15}Zn_2ClѲ$, по которой содержание Є = 26,71%, H = 5,56%, Zn = 48,61% и Cl = 13,17%.

При образовании этого кристаллического тела две молекулы цинкметила соединяются с одной молекулой хлористого ацетила

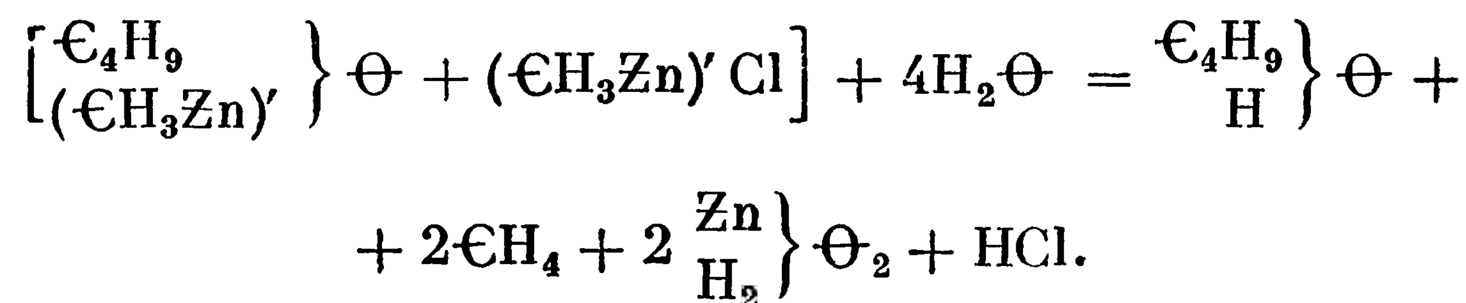


Новое вещество не может рассматриваться как простое соединение двух исходных тел. При этом предположении нельзя было бы объяснить, почему последнее подвергается разложению под действием воды. Но имея в виду это разложение, мы придем к выводу, что кислород ацетила обменивается здесь на метил, и таким путем образуется радикал $(C_4H_9)'$, а продукты реакции остаются соединенными. При этом предположении возможны два случая:



Так как случай, выраженный первой схемой, вынуждает сделать неправдоподобное предположение, что хлор в веществе C_4H_9Cl под действием воды замещается водяным остатком, в то время как вещество $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ (CH_3Zn)' \end{matrix}\right\} \Theta$, выражаемое второй схемой, как и его аналоги, действительно существует (см. ниже «Новые данные к истории металлоорганических соединений»)[7], то я без всяких колебаний признаю правильной последнюю схему. Едва ли надо прибавлять, что соединение двух молекул $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ (CH_3Zn)' \end{matrix}\right\} \Theta$ и $(CH_3Zn)'Cl$ может быть лишь такого рода, как и соединения кристаллизационной воды с насыщенными молекулами.

Разложение кристаллов водой объясняется следующим уравнением:



$$\left[\begin{matrix}C_4H_9 \\ (CH_3Zn)'\end{matrix}\right\}O + (CH_3Zn)'Cl\Big] + 4H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_9 \\ H\end{matrix}\right\}O +$$

$$+ 2CH_4 + 2\left.\begin{matrix}Zn \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl.$$

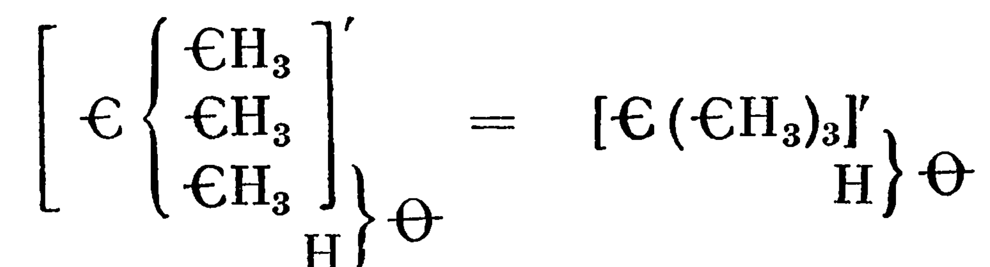
Приближенное определение выделяющегося при этом разложении метана и псевдобутильного алкоголя $C_4H_{10}O$ также говорит в пользу этого уравнения, а именно: 0,2325 г вещества дали с водой 32 см^3 метана (приведенных к 0° и 760 мм давления); теория требует 38 см^3; 0,7240 г кристаллического вещества дали 0,1735 г псевдобутильного алкоголя, что соответствует 24%; теория требует 27,4%. Если учесть, как трудно сохранить кристаллы от действия влаги воздуха и собрать алкоголь без потерь, то соответствие этих чисел следует, конечно, признать удовлетворительным.

Природа выделяющегося газа устанавливалась эвдиометрическим путем. Описанные результаты показывают, что непосредственным продуктом взаимодействия цинкметила с хлорокисью углерода является действительно хлористый ацетил, который, в свою очередь, взаимодействуя с цинкметилом, дает кристаллический продукт. Согласно этому надо ожидать, что при определенных условиях реакция может остановиться на первой фазе. В самом деле, как известно, в одном из прежних опытов * я получил большое количество уксусной кислоты, и очень незначительное, правда, количество последней образовывалось также и во всех последующих опытах. Однако, несмотря на неоднократное изменение условий взаимодействия фосгена и цинкметила, мне так и не удалось предохранить образующийся хлористый ацетил от дальнейшего действия цинкметила.

Так как реакция между хлористым ацетилом и цинкметилом, подобно образованию изолейциновой кислоты Франкланда [8],

* Z. f. Ch., *1863*, 491.

состоит в обмене двухаффинного[9] кислорода первого вещества на эквивалентное количество метила 2(ЄH$_3$) и так как ацетил представляет собой соединение метила и карбонила $\left(\begin{cases} ЄH_3 \\ ЄΘ \end{cases}\right)'$, то ясно, что химическое строение полученного алкоголя выражается следующей формулой:



Таким образом это **третичный псевдобутильный алкоголь** или **триметилированный метильный алкоголь**.

После того как таким путем были выяснены ход реакции между хлористым ацетилом и цинкметилом и природа полученного при этом продукта, стало необходимым найти причину низкого содержания углерода и водорода, которое дали мои прежние анализы[10] для алкоголя, полученного взаимодействием цинкметила на фосген. Одновременное образование псевдопропильного алкоголя вместе с псевдобутильным казалось теперь едва ли возможным, и так как мной уже ранее наблюдалось, что данное алкогольное вещество упорно удерживает воду, то это навело меня на мысль, что псевдобутильный алкоголь может образовывать гидрат (с которым я имел дело при моих анализах) совершенно таким же образом, как это наблюдал Эрленмейер для псевдопропильного алкоголя.

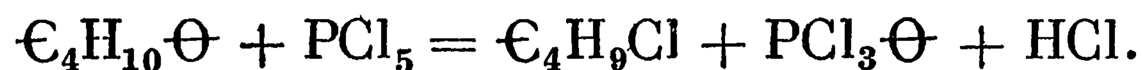
Это предположение также полностью подтвердилось. Я подверг анализу: 1) алкоголь, который был получен из чистых кристаллов, образовавшихся при реакции с хлористым ацетилом, и долгое время сушился над поташем; 2) порцию алкоголя, полученную из тех же кристаллов, вначале высушенную над плавленым поташом и затем перегнанную над натрием; 3) кипящую около 80° порцию алкоголя, полученного взаимодействием цинкметила и фосгена и высушенного над плавленым поташом:

1) 0,1503 г вещества дали 0,3472 г углекислоты и 0,1808 г воды
2) 0,1240 » » » 0,2920 » » » 0,1470 » »
3) 0,1880 » » » 0,4295 » » » 0,2165 » »

Эти же числа в процентах

	Опыты		Теория для формулы $C_4H_{10}O$
1	2	3	
$C = 63,00$	64,19	62,29	64,86
$H = 13,37$	13,14	12,76	13,51

Таким образом видно, что состав алкоголя, обработанного натрием, лучше всего, но все же не полностью отвечает теории. Первая же порция алкоголя, которая по своему происхождению может быть не чем иным, как псевдобутильным алкоголем, дала слишком низкие цифры, но когда я обработал пятихлористым фосфором третью порцию, показавшую самое низкое содержание углерода и кислорода, и полученное хлористое соединение подверг анализу, то содержание хлора в нем оказалось соответствующим формуле C_4H_9Cl: 0,1472 г хлористого соединения дали 0,2295 г хлористого серебра, что соответствует 38,58% хлора, в то время как по теории требуется 38,38% Другая порция того же хлористого соединеняя, полученного из алкоголя, приготовленного взаимодействием цинкметила и хлористого ацетила, показала то же содержание хлора: 0,1842 г вещества дали 0,2858 г хлористого серебра, что соответствует 38,37% хлора. Хлорюр третичного псевдобутильного алкоголя[11] легко получается при медленном прибавлении алкоголя к эквивалентному количеству пятихлористого фосфора при охлаждении реакционной смеси. Реакция протекает очень энергично по уравнению



$$C_4H_{10}O + PCl_5 = C_4H_9Cl + PCl_3O + HCl.$$

Вещество получается чистым после того, как летучую часть смеси отгоняют на водяной бане, дестиллят встряхивают с водой, высушивают над хлористым кальцием и перегоняют.

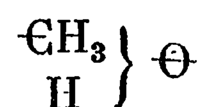
Хлорюр триметилированного метильного алкоголя представляет собой бесцветную нерастворимую в воде эфирную жидкость с запахом этилена, по удельному весу легче воды и с температурой кипения 50—51°.

Что касается свойств триметилированного метильного алкоголя, то я должен отметить то интересное обстоятельство, что это вещество, будучи достаточно высушено, застывает при температуре, лежащей между +20° и +25°, в массу больших прозрачных кристаллов. Так, например, упоминавшаяся выше обработанная натрием порция алкоголя, полученного из хлористого ацетила, при обыкновенной температуре была совсем твердой, другая же порция того же алкоголя, только высушенная над плавленым поташом, лишь частично затвердела. Эта склонность третичного псевдобутильного алкоголя к кристаллизации и зависимость ее от содержания воды указывают на то, что и фенолы, возможно, являются также третичными алкоголями

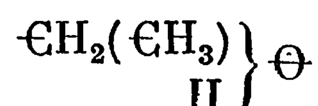
Открытый мной способ получения триметилированного метильного алкоголя обещает быть довольно общим методом получения трехзамещенных метильных алкоголей. Если реакции между другими кислотными радикалами и металлоорганическими соединениями цинка будут аналогичны описанным выше, то можно будет получить, например, из хлористого бутирила при действии цинкметила диметилпропилированный метильный алкоголь (псевдогексиловый алкоголь). Из хлористого бензоила — диметилфенилированный метильный алкоголь $Є_9H_{12}Ө$; при действии цинкэтила и цинкамила на хлористый валерил — диэтилбутилированный и диамилбутилированный метильный алкоголь ($Є_9H_{20}Ө$ и $Є_{15}H_{32}Ө$). Если эти алкоголи могут существовать, то они должны, по всей вероятности, быть твердыми, но возможно также, что хлорюры кислотных радикалов[12] с большим молекулярным весом будут вести себя иначе по отношению к металлоорганическим соединениям цинка. Эти вопросы, я надеюсь, будут экспериментально разрешены в будущем.

Имеющиеся налицо факты позволяют предположить существование очень большого количества изомерных алкоголей. Однако, несмотря на их разнообразие, я думаю, что им легко дать рациональные наименования. Прежде всего по количеству атомов водорода, связанных с углеродом, содержащим водяной остаток, следует различать алкоголи первичные, вторичные и третичные. Затем каждому алкоголю может быть присвоено наименование, если рассматривать его как производное, полученное посредством замещения из простого алкоголя *. При этом сразу видно, что в высших рядах может существовать много первичных алкоголей, которые, вероятно, будут мало отличаться от нормального алкоголя.

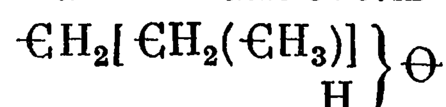
1-й ряд. Метильный алкоголь



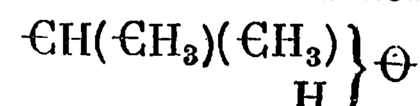
2-й ряд. Первичный или нормальный алкоголь, этильный алкоголь или метилированный метильный алкоголь



3-й ряд. Первичный или нормальный пропильный алкоголь, или этилированный метильный алкоголь



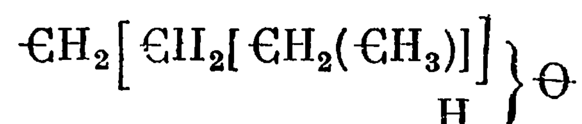
Вторичный пропильный алкоголь, псевдопропильный или диметилированный метильный алкоголь



Первичные алкоголи

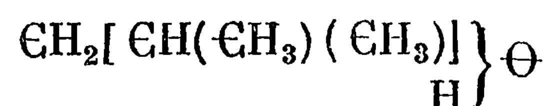
1

4-й ряд. Норм. бутильный алкоголь или пропилированный метильный алкоголь или этилированный этильный алкоголь



2

Диметилированный этильный алкоголь или первичный псевдобутильный алкоголь



* Для метилированных метильных алкоголей это уже сделано Кольбе.

3

Вторичный псевдобутильный алкоголь или метилэтилированный метильный алкоголь

$$\left.\begin{array}{r} ЄH[ЄH_2(ЄH_3)][ЄH_3] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

4

Третичный псевдобутильный алкоголь или триметилированный метильный алкоголь

$$\left.\begin{array}{r} [Є(ЄH_3)(ЄH_3)(ЄH_3)] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

Первичные алкоголи

5-й ряд

1

Норм. амильный алкоголь или бутилированный метильный алкоголь или пропилированный этильный алкоголь

$$\left.\begin{array}{r} ЄH_2\left\{ЄH_2\left[ЄH_2[ЄH_2(ЄH_3)]\right]\right\} \\ H \end{array}\right\}Θ$$

2

Диметилированный пропильный алкоголь (первичный псевдоамильный алкоголь)

$$\left.\begin{array}{r} ЄH_2[ЄH_2[ЄH(ЄH_3)(ЄH_3)]] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

3

Метилэтилированный этильный алкоголь (первичный псевдоамильный алкоголь)

$$\left.\begin{array}{r} ЄH_2\left[ЄH[ЄH_2(ЄH_3)][ЄH_3]\right] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

4

Триметилированный этильный алкоголь (первичный псевдоамильный алкоголь)

$$\left.\begin{array}{r} ЄH_2[Є(ЄH_3)(ЄH_3)(ЄH_3)] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

Вторичные алкоголи [13]

5

Диэтилированный метильный алкоголь (вторичный псевдоамильный алкоголь)

$$\left.\begin{array}{r} ЄH[ЄH_2(ЄH_3)][ЄH_2(ЄH_3)] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

6

Метилпропилированный метильный алкоголь (вторичный псевдоамильный алкоголь)

$$\left.\begin{array}{r} ЄH\left[ЄH_2[ЄH_2(ЄH_3)]\right]\left[ЄH_3\right] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

7

Третичный псевдоамильный алкоголь или диметилэтилированный метильный алкоголь

$$\left.\begin{array}{r} Є[ЄH_2(ЄH_3)][ЄH_3][ЄH_3] \\ H \end{array}\right\}Θ$$

Теория здесь идет, следовательно, дальше, чем опыты, но последние должны решить вопрос, все ли теоретически возможные алкоголи могут существовать в действительности.

Факты, описанные выше, указывают на существование небезинтересного, как я думаю, случая изомерии и оправдывают полностью уже давно высказанное Кольбе [14] предположение.

Кроме того, мне кажется, что они многое добавляют к знаниям, которые при исследовании причин изомерии могут служить нам в качестве руководящей нити.

Если иметь в виду высказанные в последние годы различные взгляды на причины изомерии, то мы найдем, что все они могут быть сведены собственно к различию химического строения (конституции, точек приложения химического сродства), однако относительно этого различия, в свою очередь, существуют разные мнения. По моему, это различие состоит в неодинаковом распределении химического действия единиц сродства определенных атомов. Этилиден и этилен, по моему мнению, различны, так как в одном водородные атомы распределяются по отношению к углеродным атомам симметрично, а во втором несимметрично* $\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄH_2}\\ \mathrm{ЄH_2}\end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix}\mathrm{ЄH_3}\\ \mathrm{ЄH}\end{matrix}\right.$. Эрленмейер, «напротив, не видит никакого основания для того, чтобы различное распределение водорода относительно обоих атомов углерода (в этилене и этилидене) обусловливало различие в свойствах» (Z. f. Ch., *1864*, 4), и думает, что оно должно быть объяснено различием эквивалентов (единиц сродства) полигенного атома[16] углерода. Кольбе признает влияние различного распределения

---

* Можно также сказать: потому, что химическое отношение углеродных атомов (не эквивалентов) к атомам водорода (или наоборот) в обоих случаях не одинаково. В противовес мнению Эрленмейера, что «это предположение настолько ненадежно, что нет н и к а к о г о доказательства против обратного положения» (Z. f. Ch., *1864*, 4), я думаю, можно привести сказанное мною на стр. 521 и 522 этого журнала за 1863 г. [15]

атомов, но одновременно также считает, что одна половина сродства углеродного атома ($Є = C_2 = 12$) отличается от другой (вне- и внутри-радикальные кислородные атомы углекислоты)[17].

Очень важно, чтобы к выдвижению новых гипотез приступали только тогда, когда прежние более уже недостаточны для объяснения имеющихся вполне достоверных фактов. Однако вопрос, отвечает ли этому правилу предположение о различии эквивалентов, еще требует ответа, и изучение таких случаев изомерии (истинной изомерии, ср. Z. f. Ch., *1864*, 68, в статье Морковникова)[18], какую мы находим у алкоголей, является, повидимому подходящим, чтобы притти к какому-то объяснению по этому поводу. Всякий признает, что причина изомерии одноатомных алкоголей может заключаться лишь в изомерии их радикалов $(Є_nH_{2n+1})'$. Однако различия между этими последними, конечно, могут быть такого же рода, как и между другими ненасыщенными углеводородными группами, например между этиленом и этилиденом. Вряд ли можно еще сомневаться в том, что псевдопропильный алкоголь Фриделя[19] и полученный мной псевдобутильный алкоголь являются метилированными метильными алкоголями и, с другой стороны, нормальный пропильный алкоголь есть этилированный метильный алкоголь, а нормальный бутильный алкоголь — пропилированный метильный алкоголь. Здесь, следовательно, ясно, что различие в свойствах связано с различием во взаимном распределении элементарных атомов, а к принятию этого последнего различия приводят факты. Таким образом, едва ли мы имеем право отрицать всякое значение за экспериментально обоснованным предположением о различном распределении атомов и вместо него строить новую, еще не имеющую абсолютной необходимости гипотезу. Когда я говорил некоторое время назад о двух изомерных углеводородах $Є_2H_6$[20] (Z. f. Ch., *1863*, 516), то я следовал, должен в этом признаться, широко распространенному мнению[21]. Но чем больше расширяются наши знания об углеводородах $Є_nH_{2n+2}$, чем больше обнаруживается трудностей, связанных с их разделением

посредством фракционированной перегонки, чем более растет число данных об их температурах кипения *, тем более я склонен усомниться в существовании случаев изомерии у этих веществ. Изомерия предельных углеводородов, изомерия трех $\text{€}_2H_4Br_2$, трех $\text{€}_2H_3Cl_3$[22] или двух $\text{€}H_3Cl$[23] явилась бы, конечно, удовлетворительным основанием для принятия различия единиц сродства (эквивалентов) полигенного атома углерода **. Но эта изомерия еще нуждается в дальнейшем подтверждении новыми точными опытами. В соответствии с фактами надо принять, как это также делает Эрленмейер[25] (Z. f. Ch., *1864*, 8), что природа элемента, связывающего часть сродства полигенного атома, оказывает определенное влияние на другую часть сродства того же атома ***. Почему же должен вызвать удивление мало отличающийся от этого предположения взгляд, что количество единиц сродства углеродного атома, связанных с водородом, влияет на остальное сродство?

Когда различие между метильным эфиром уксусной кислоты и этильным эфиром муравьиной кислоты объясняют тем, что в первом случае посредством кислорода соединены радикалы

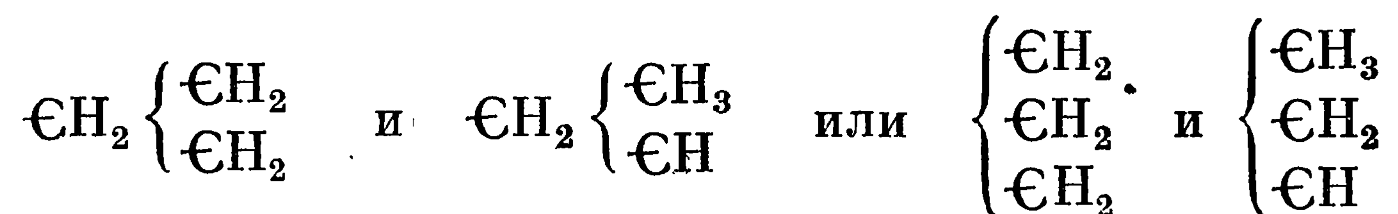
---

* Как известно, большинство наблюдений для углеводородов C_nH_{2n+2} одинакового состава, но различного происхождения, дали довольно близкую точку кипения.

** Упоминаемые Эрленмейером (Z f Ch , *1863*, 13, прим.) опыты Петера Грисса мне еще не известны[24] Если действительно имеются два различных изомерных метилэтиламина (изомерия высших аминов, само собой разумеется, возможна), тогда необходимо принять различие единиц сродства атома азота Но если бы в том или ином случае пришлось принять это различие, то все же следовало бы еще решить, является ли оно полным и зависит ли от природы полигенного атома или лишь в известных случаях вызывается различными внешними влияниями

*** Именно этим влиянием можно объяснить образование окиси углерода из углекислоты даже не имея в виду первоначального различия единиц сродства углеродного атома, легко понять, что углеродный атом, наполовину насыщенный кислородом, проявляет меньшее сродство к кислороду, чем другой, еще не окисленный атом углерода (ср. Z. f. Ch , *1864*, 11)

€H_3 и $\text{€}_2\text{H}_3\text{Θ}$, а во втором —радикалы $\text{€}_2\text{H}_5$ и €HO то напрашивается мысль, что наряду с другими [26] имеются два таких изомерных пропилена, различие которых заключается в том, что в одном случае группы €H_2 и €H_2, а во втором €H_3 и €H соединены посредством €H_2:



Так как последнее заключение есть собственно лишь следствие применения общепризнанного принципа, то трудно понять, почему Эрленмейер в различном распределении водорода между углеродными атомами не хочет видеть основания для различия свойств. Когда Эрленмейер (Z. f. Ch., *1864*, 6) говорит: «если эквиваленты углерода, вступающие в связь с другими элементами, одинаковы, мне не понятно, как отдельные атомы углерода могут когда-нибудь вступить в различное химическое отношение с другими составными частями соединения», то я думаю, что он при этом не принимает во внимание взаимное влияние элементов и групп, связанных косвенно (посредством атомов). Однако это кажется мало отвечающим его собственным взглядам на то влияние, которое оказывают элементы, вступающие в соединение с частью эквивалентов полигенного атома, на другие эквиваленты того же атома (Z. f. Ch., *1864*, 8). Взятые сами по себе эквиваленты углерода в группе $\left\{\begin{array}{l}\text{€}^{\text{VI}}\\ \text{€}\end{array}\right.$ имеют, на мой взгляд, одинаковое значение, но в гликоколе и амиде гликоловой кислоты (ср. Z. f. Ch., *1864*, 6) появляются уже новые условия. На основании имеющихся фактов, я думаю, мы вынуждены принять, что способ связи одной части сродства полигенного атома влияет не только на относительную величину другой части сродства, как это, повидимому, считает и Эрленмейер, но и на химический характер атомов или групп, связанных этим сродством. Так, очевидно, отношение водяного остатка к реагентам (например, к окислам металлов и т. д.) различно в

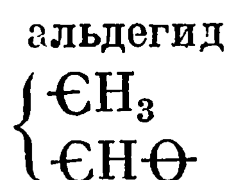
зависимости от того, соединен ли он с окисленным или гидрогенизированным углеродом * (ср. Z. f. Ch., *1863*, 518) [28]. То же самое можно сказать и об аммиачном остатке и т. д. И как раз в гликоколе и амиде гликоловой кислоты ясно видно это различие; поэтому можно сказать, что химическое отношение углеродных атомов группы $\left\{\begin{matrix}\text{Є}^{\text{VI}}\\ \text{Є}\end{matrix}\right.$ в этих обоих веществах различно: в гликоколе один углеродный атом окислен и связан с водяным остатком, а другой гидрогенизирован и соединен с аммиачным остатком; в амиде гликоловой кислоты, наоборот, окисленный атом углерода связан с аммиачным остатком, а гидрогенизированный с водяным**. Вышеприведенные положения, без допущения какого-либо различия эквивалентов углеродного атома, хорошо объясняют, что существуют окись

* Такой взгляд делает принятие двух различных по своей природе водяных остатков (по Эрленмейеру — ClHΘ и KHΘ) [27] излишним; он также не требует предположения, что окисление спиртов всякий раз сопровождается превращением водяного остатка в его изомер (см. Z. f. Ch., *1864*, 17); одновременно он объясняет различие в химическом отношении атомов хлора в хлористом ацетиле и хлористом этиле. Если с принятием различия между двумя единицами сродства кислородного атома кажется возможным существование двух изомерных водяных остатков, то все-таки в вышеприведенных случаях остается необъяснимой причина различия атомов хлора, представляющих лишь один эквивалент. Существование двух изомерных атомов хлора невозможно, и все-таки эти атомы в хлористом ацетиле и хлористом этиле ведут себя так же различно, как водяной остаток в уксусной кислоте и этильном алкоголе.

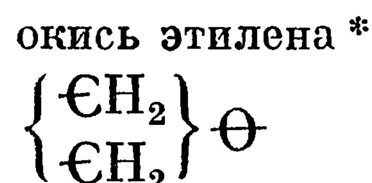
** Когда Эрленмейер говорит, что я «во многих статьях признал и развил далее его взгляды, высказанные им при случае в разных местах» (Z. f. Ch., *1864*, 11, прим.), то я могу на это лишь заметить, что вообще трудно и едва ли возможно установить, кем и когда впервые с определенностью высказан тот или иной взгляд. Что мои взгляды во многих случаях совпадают со взглядами Эрленмейера, это видно каждому. Что касается приведенных в другом месте [29] формул гликокола и гликоловой кислоты, то мне кажется, что формулы Эрленмейера выражают различное, так сказать, противоположное в отношении к углеродным атомам положение остатков NH_2 и HΘ, в то время как в моих формулах показано распре-

этилена, изомерная альдегиду, и вещество, изомерное уксусной кислоте:

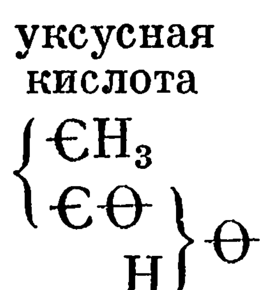
альдегид



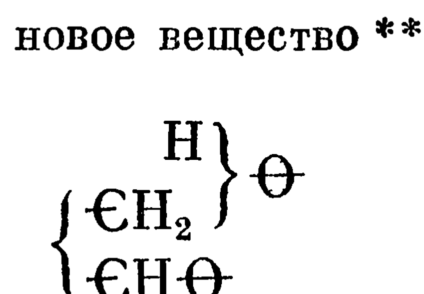
окись этилена *



уксусная кислота



новое вещество **



Вероятно, последнее вещество как раз есть кислота, полученная Черчем (ср. Z. f. Ch., *1864*, 15, прим.). Возможно, что оно является оксиацетальдегидом, т. е. альдегидом гликоловой кислоты. Если принять во внимание, что здесь, во-первых, количество кислорода в молекуле сравнительно велико и что, во-вторых, само вещество должно быть аналогично салициловой кислоте (альдегиду салициловой кислоты), то естественно, что имеющийся в нем водяной остаток может в известной степени обнаруживать кислые свойства.

Кольбе говорит (Z. f. Ch., *1864*, 37): «...число могущих существовать изомерных алкоголей, альдегидов, ацетонов,

---

деление в с е х элементарных атомов в молекуле. Во всяком случае я не думал выразить этими формулами что-либо совершенно новое; наоборот, я полагаю, что на эту же причину различия гликокола и амида гликоловой кислоты уже ранее указали другие химики (Вюрц, Кекуле)[30].

* Совершенно ясно, что из альдегида или окиси этилена посредством присоединения водорода возникает один и тот же этильный алкоголь и что вообще возможен лишь один единственный этильный алкоголь.

** В. Марковников думал получить это вещество через однобромленный альдегид [31], а чтобы приготовить последний, он действовал водородистой медью Cu_2H_2 на эфирный раствор однобромленного бромистого ацетила. Однако желаемый результат не был достигнут. Ведя замещение дальше, Марковников предполагал, в случае благоприятного результата первых опытов, получить диоксиацетальдегид $\left\{\begin{array}{l}\text{ЄH(HΘ)}_2\\ \text{ЄHΘ}\end{array}\right.$, изомерный с гликоловой кислотой.

кислот, оксикислот и т. д. чрезвычайно велико. Оно поднимается до головокружительной высоты, если три атома водорода в метиле, как это кажется, не равнозначны». Полностью признавая правильность этого замечания, я позволю себе утверждать, что предположение о различии единиц сродства (эквивалентов) полезно оставить под вопросом до тех пор, пока необходимость его не подтвердится фактами. И без него число теоретически-возможных изомеров в действительности больше, чем этого можно было бы желать!

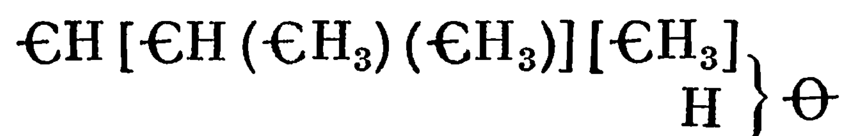
Казань,
30 мая/11 июня 1864 г.

ПОПРАВКА К СТАТЬЕ «О ТРЕТИЧНОМ ПСЕВДОБУТИЛЬНОМ АЛКОГОЛЕ»

(поступила 12 апреля 1864 г.)

Zeitshrift für Chemie und Pharmacie, *1864*, 702

В названной статье я дал формулы теоретически-возможных изомерных алкоголей пятого генетического ряда. Просматривая вновь эти формулы, я нашел, что к семи из приведенных там случаев химического строения алкоголя $€_5H_{12}Ɵ$ надо добавить еще один, а именно: так как возможны два изомерных пропилена, то мыслимы два различных метилпропилированных метильных алкоголя. Формула одного из них, содержащего нормальный пропил, приведена в моей статье; другой алкоголь, пропущенный там, был бы метилпсевдопропилированным метильным алкоголем (вторичным псевдоамильным алкоголем):



$$€H[€H(€H_3)(€H_3)][€H_3] \atop H \}Ɵ$$

Число теоретически-возможных изомерных алкоголей $€_5H_{12}Ɵ$, таким образом, увеличивается до 8 (вместо 7) и вторичных псевдоамильных алкоголей до 3 (вместо 2).

При этом выясняется также и то обстоятельство, что имеющиеся обычные названия нормальных алкогольных радикалов не являются более достаточными для рационального обозначения всех изомерных алкоголей высших рядов, и с этой целью надо дать самостоятельные названия соответствующим радикалам псевдоалкоголей.

Казань,
12/24 октября 1864 г.

10

О СИСТЕМАТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ ПРИНЦИПА АТОМНОСТИ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СЛУЧАЕВ ИЗОМЕРИИ И МЕТАМЕРИИ

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1864,* 513—532

(Получено 20 августа 1864 г.)

Если не совсем удобно на основе отдельных наблюдений строить новые гипотезы, если я считаю преждевременным допускать различие единиц сродства (эквивалентов) у полигенных атомов [1], то вместе с тем я считаю полезным и необходимым дойти до конечных выводов из тех предположений, которые, как признано, достаточно твердо опираются на большое число фактов. К таким предположениям, без сомнения, относятся понятие об атомности элементов и неотделимое от него суждение о способе химической связи элементарных атомов внутри сложных молекул (химическом строении, конституции, относительной конституции [2]). Большинство, даже почти все теоретические рассуждения, высказанные за последние годы различными авторами, могут быть сведены к этим основным понятиям. И если, например, Кольбе предсказал существование вторичных и третичных бутильных алкоголей [3], которые теперь получены, если я предположил существование изомерных амидированных полигликоловых кислот [4], две из которых действительно получены Гейнцем, то оба мы, в сущности говоря, опирались на одни и те же основные принципы [5]. Я думаю даже, что все возможные на сегодняшний день правдоподобные объяснения случаев изомерии в большей или меньшей степени покоятся на этих принципах, которые, как

я сказал выше, должны быть развиты как можно дальше. В связи с этим я не могу согласиться с химиками, считающими нецелесообразным уже сейчас делать сообщения о гипотезах, которые могут послужить для объяснения открытых ими случаев изомерии и которые безусловно представляют собой не что иное, как следствия из упомянутых выше основных принципов. До сего времени эти принципы, пожалуй, были использованы только попутно при рассмотрении и объяснении случаев изомерии в некоторых отдельных группах или рядах веществ.

Ниже я надеюсь показать, что эти принципы пригодны для более широкого систематического применения, благодаря чему значительно облегчится и упростится нахождение предполагаемых случаев изомерии и метамерии. При таком применении мы неизбежно выведем все следствия, вытекающие из принятых принципов, и сравнение теоретически-возможного с действительно существующим покажет нам, надо надеяться, как относительную ценность нашей теории, так и путь к нахождению новых общих закономерностей.

То, что я подразумеваю под систематическим применением принципов атомности и химического строения для предсказания случаев изомерии и метамерии, станет, наверное, вполне ясным, если я, выбрав простой пример, попытаюсь вывести здесь формулы теоретически-возможных изомеров и метамеров, содержащих C_2* и состоящих только из C и H или C, H и O.

Если руководствоваться исключительно названными принципами и пренебречь всеми остальными обстоятельствами, то можно притти к выводу, что должно существовать также несколько соединений, содержащих лишь углерод и кислород (например: $\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O_2 = C_2O_4$ и т. д.), или такие соединения,

* В этой статье H = 1, C = 12, O = 16[6].

которые на каждый атом углерода содержат более двух атомов кислорода (например: $\left.\begin{matrix}(C_2H)^V\\H_5\end{matrix}\right\}O_5 = C_2H_6O_5$ и т. д.). Между тем опыт учит нас, что С и О могут дать только два соединения: СО и CO_2, и что в соединениях, наиболее богатых кислородом и состоящих только из С, Н и О, отношение О и С никогда не превышает 2 : 1. Имея в виду эти два эмпирических закона, придется исключить с самого начала все молекулы, которые по принципу атомности кажутся возможными, но которые не соответствуют этим законам.

Далее, среди веществ, содержащих выбранную мною группу C_2, имеется ряд таких молекул, которые, согласно нашим основным принципам, возможны, но которые, в соответствии с имеющимися теперь у нас фактами, с большой вероятностью, если не с уверенностью, следует считать неспособными к существованию (например: $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ и т. д.); подобные соединения я все же хочу привести [7], так как несуществование их еще не соответствует никакой закономерности и так как некоторые из их аналогов в высших рядах (например: $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ и т. д.) признаются способными к существованию.

Эти предварительные замечания я считаю достаточными для понимания приводимых ниже табл. I—VIII.

Таблица I

А) Предельные соединения, в которых два атома углерода непосредственно связаны друг с другом: предельный углеводород и молекулы, получающиеся из него при обмене водорода на кислород	а) Гидратные производные веществ ряда А*
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	Изомерны между собой: $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2(HO) \end{cases}$ $\begin{cases} CH_2(HO) \\ CH_2(HO) \end{cases}$; Изомерны между собой: $\begin{cases} CH_3 \\ CH(HO)_2 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_2(HO) \\ CH(HO)_2 \end{cases}$; Изомерны между собой: $\begin{cases} CH_3 \\ C(HO)_3 \end{cases}$ $\begin{cases} CH(HO)_2 \\ CH(HO)_2 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_2(HO) \\ C(HO)_3 \end{cases}$
Изомерны между собой: $\begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases}$	Изомерны между собой: $\begin{cases} CH_2(HO) \\ CHO \end{cases}$ $\begin{cases} CH_3 \\ CO(HO) \end{cases}$; Изомерны между собой: $\begin{cases} CH(HO)_2 \\ CHO \end{cases}$ $\begin{cases} CH_2(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$; Изомерны между собой: $\begin{cases} C(HO)_3 \\ CHO \end{cases}$ $\begin{cases} CH(HO)_2 \\ CO(HO) \end{cases}$ — Оба ряда изомерны между собой
$\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\}O$**	Изомерны между собой: $\left\{\begin{matrix} CH(HO) \\ CH_2 \end{matrix}\right\}O$ $\left\{\begin{matrix} CH(HO) \\ CH(HO) \end{matrix}\right\}O$ $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C(HO)_2 \end{matrix}\right\}O$ $\left\{\begin{matrix} CH(HO) \\ C(HO)_2 \end{matrix}\right\}O$ — Оба ряда изомерны между собой
Изомерны между собой: $\begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$	$\begin{cases} CO(HO) \\ CHO \end{cases}$ $\begin{cases} CO(HO) \\ CO(HO) \end{cases}$ — Оба ряда изомерны между собой
$\left\{\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right\}O_2$	$\left\{\begin{matrix} C(HO) \\ CH \end{matrix}\right\}O_2$ $\left\{\begin{matrix} C(HO) \\ C(HO) \end{matrix}\right\}O_2$ — Оба ряда изомерны между собой
Последние два изомерных между собой члена этого ряда представляли бы несуществующий ангидрид щавелевой кислоты $\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\}O$ или может быть $\left\{\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}O_3$	Эмпирические формулы этих веществ образуют следующие ряды: C_2H_6 C_2H_6O $C_2H_6O_2$ $C_2H_6O_3$ $C_2H_6O_4$ C_2H_4O $C_2H_4O_2$ $C_2H_4O_3$ $C_2H_4O_4$ $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$ $C_2H_2O_4$

* Гидратными производными я называю молекулы, содержащие остаток воды.

** Скобка с левой стороны обозначает непосредственную химическую связь между атомами углерода, скобка с правой стороны — химическую связь атома кислорода с обоими атомами углерода.

Таблица II

B) Предельные соединения, в которых атомы углерода связаны лишь косвенно при помощи кислорода	b) Гидратные производные веществ ряда B
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ — Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_2(HO)\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ — Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C(HO)_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$
Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$	Оба ряда изомерны между собой: Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CHO\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CO(HO)\end{matrix}\right\}O$; Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CHO\end{matrix}\right\}O$; $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O_2$; Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$
Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O_3$	Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\CHO\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O_3$

Эмпирические формулы образуют здесь следующие ряды:

C_2H_6O	$C_2H_6O_2$	$C_2H_6O_3$	$C_2H_6O_4$
$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_3$	$C_2H_4O_4$	
$C_2H_2O_3$	$C_2H_2O_4$		

Таблица III

C) Ненасыщенные соединения с двумя свободными единицами сродства и двумя атомами углерода, связанными непосредственно *	c) Гидратные производные веществ ряда C
	Изомерны между собой
$\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$	$\begin{cases} CH(HO) \\ CH_2 \end{cases}$ $\begin{cases} C(HO)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ $\begin{cases} CH(HO) \\ CH(HO) \end{cases}$ $\begin{cases} CH(HO) \\ C(HO)_2 \end{cases}$ ** [8]
Изомерны между собой: $\begin{cases} CH \\ CH \end{cases} O$	$\begin{cases} C(HO) \\ CH \end{cases} O$ $\begin{cases} C(HO) \\ C(HO) \end{cases} O$ } Оба ряда изомерны между собой
$\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}$	$\begin{cases} CH(HO) \\ CO \end{cases}$ $\begin{cases} C(HO)_2 \\ CO \end{cases}$
	Эмпирические формулы здесь таковы:
	C_2H_4 C_2H_4O $C_2H_4O_2$ $C_2H_4O_3$
	C_2H_2O $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$

* Если представить себе, что в веществах, приведенных в табл. III, два атома углерода каждый раз связаны между собой только двумя единицами сродства, то две единицы сродства в каждой молекуле окажутся свободны (в бездействии), и, можно принять, что каждой такой молекуле соответствует изомер, который отличается от нее только тем, что атомы углерода в нем связаны четырьмя единицами сродства (по 2 с каждой стороны), и поэтому свободное сродство отсутствует[9]. Впрочем, фактов, оправдывающих такое предположение, нет.

** Следующий член представлял бы здесь соединение углерода с остатками воды $\begin{cases} C(HO)_2 \\ C(HO)_2 \end{cases}$, что кажется невозможным.

Таблица IV

	D) Ненасыщенные соединения, изомерные с веществами предыдущей таблицы	d) Гидратные производные веществ ряда D, изомерные с гидратными производными с	
	$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$	Изомерны между собой: $\left\{\begin{matrix} CH_2(HO) \\ CH \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C(HO) \end{matrix}\right.$ Изомерны между собой: $\left\{\begin{matrix} CH(HO)_2 \\ CH \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} CH_2(HO) \\ C(HO) \end{matrix}\right.$	
		Изомерны между собой: $\left\{\begin{matrix} CH(HO)_2 \\ C(HO) \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} C(HO)_3 \\ CH \end{matrix}\right.$[10]	
Изомерны между собой	$\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$	$\left\{\begin{matrix} CH(HO) \\ C \end{matrix}\right\} O$ $\left\{\begin{matrix} C(HO)_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$	Оба ряда изомерны между собой
	$\left\{\begin{matrix} CHO \\ CH \end{matrix}\right.$	Изомерны между собой: $\left\{\begin{matrix} CHO \\ C(HO) \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} CO(HO) \\ CH \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} CO(HO) \\ C(HO) \end{matrix}\right.$	
		Эмпирические формулы те же, что и в табл. III.	

Таблица V

E) Ненасыщенные соединения, соответствующие веществам ряда C, с атомами углерода, связанными лишь косвенно	e) Гидратные производные веществ ряда E
$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$	Изомерны между собой $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CH(HO)\end{matrix}\right\}O$
Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O_2$	Оба ряда изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O_2$
	Эмпирические формулы образуют здесь следующие ряды: C_2H_4O $C_2H_4O_2$ $C_2H_4O_3$ $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$ $C_2H_2O_4$

Таблица VI

F) Ненасыщенные соединения, соответствующие веществам ряда D и изомерные с веществами ряда E	f) Гидратные производные веществ ряда F, изомерные с гидратными производными e
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}O$	Изомерны между собой $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH_3\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ Изомерны между собой $\left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\CH\end{matrix}\right\}O$ Изомерны между собой $\left.\begin{matrix}CH(HO)_2\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_3\\CH\end{matrix}\right\}O$
Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CHO\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\}O_2$	Изомерны между собой Оба ряда изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CHO\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CO(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\C\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\C\end{matrix}\right\}O$
	Эмпирические формулы те же, что и в табл. V.

Таблица VII

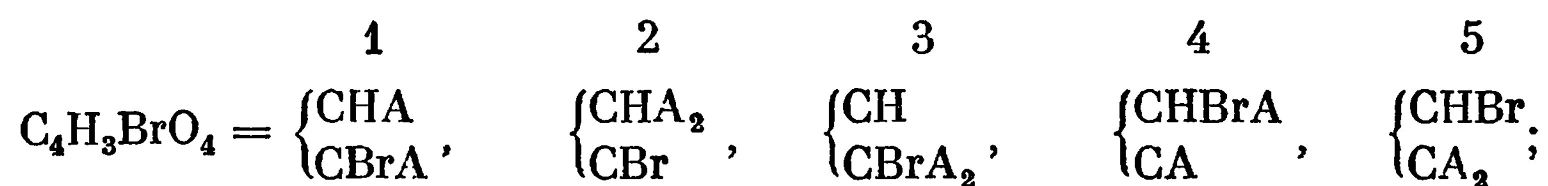
G) Изомерные между собой ненасыщенные углеводороды, имеющие четыре свободных единицы сродства, с атомами углерода, связанными непосредственно *	g) Гидратные производные углеводородов ряда G
Изомерны между собой: $\begin{cases}CH\\CH\end{cases}$ $\begin{cases}CH_2\\C\end{cases}$	Изомерны между собой: $\begin{cases}C(HO)\\CH\end{cases}$ $\begin{cases}CH(HO)\\C\end{cases}$
	Эмпирические формулы здесь будут: C_2H_2 C_2H_2O

* Примечание, которое было сделано относительно стоящих ближе к пределу молекул (табл. III), относится также к веществам табл. VII. Можно себе представить, что ацетилену $\left(\begin{cases}CH\\CH\end{cases}\right)^{IV}$ и его гидратному производному соответствуют еще изомеры $\left(\begin{cases}CH\\CH\end{cases}\right)''$, $\left(\begin{cases}C(HO)\\CH\end{cases}\right)''$, в которых атомы углерода связаны четырьмя единицами сродства, а также изомеры, в которых атомы углерода связаны шестью единицами сродства. В этом случае ацетилен $\left(\begin{cases}CH_2\\C\end{cases}\right)^{IV}$ и его гидратное производное имели бы также изомеры $\left(\begin{cases}CH_2\\C\end{cases}\right)''$ и $\left(\begin{cases}CH(HO)\\C\end{cases}\right)''$. Существование ацетилена, обладающего только двумя свободными единицами сродства, становится до известной степени вероятным благодаря тому, что этот углеводород, полученный при некоторых условиях, как известно, способен непосредственно связывать только 2 атома брома[11]. Я хочу также отметить здесь, что доказанное недавно Кекуле существование четырех изомерных монобромомалеиновых кислот[12] на первый взгляд подтверждает существование более чем двух изомерных ацети-

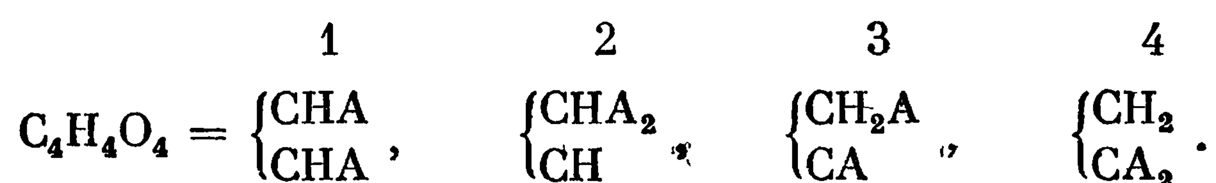
Таблица VIII

H) Ненасыщенные соединения, соответствующие углеводородам ряда G, с атомами углерода, связанными лишь косвенно	h) Гидратные производные веществ ряда H	
Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O$; $\left.\begin{matrix}CH_2\\C\end{matrix}\right\}O$	Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}C(HO)\\CH\end{matrix}\right\}O$; $\left.\begin{matrix}CH(HO)\\C\end{matrix}\right\}O$	Изомерны между собой: $\left.\begin{matrix}C(HO)\\C(HO)\end{matrix}\right\}O$; $\left.\begin{matrix}C(HO)_2\\C\end{matrix}\right\}O$
	Эмпирические формулы здесь следующие: C_2H_2O $C_2H_2O_2$ $C_2H_2O_3$	

ленов. При более подробном рассмотрении, однако, оказывается, что для объяснения их существования упомянутое предположение столь же мало необходимо, как и различие единиц сродства атомов углерода. Приняв существование только двух изомерных ацетиленов $\left(\begin{cases}CH\\CH\end{cases}\right)^{IV}$ и $\left(\begin{cases}CH_2\\C\end{cases}\right)^{IV}$, для формулы $(C_4H_3BrO_4)''$ теоретически возможно найти пять, а для формулы $(C_4H_4O_4)''$ — четыре различных случая химического строения. Обозначив $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O = A$, получим:

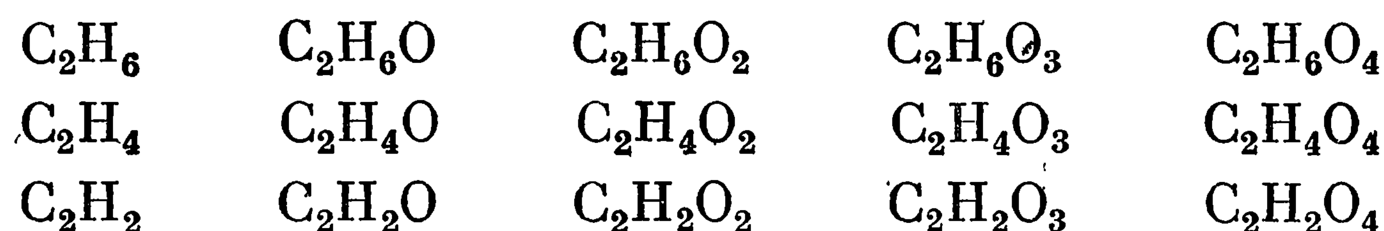


$$C_4H_3BrO_4 = \overset{1}{\begin{cases}CHA\\CBrA\end{cases}},\ \overset{2}{\begin{cases}CHA_2\\CBr\end{cases}},\ \overset{3}{\begin{cases}CH\\CBrA_2\end{cases}},\ \overset{4}{\begin{cases}CHBrA\\CA\end{cases}},\ \overset{5}{\begin{cases}CHBr\\CA_2\end{cases}};$$



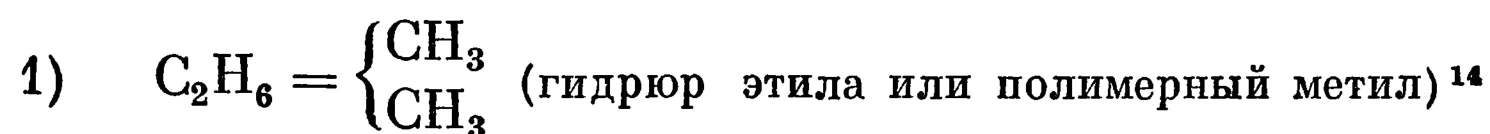
$$C_4H_4O_4 = \overset{1}{\begin{cases}CHA\\CHA\end{cases}},\ \overset{2}{\begin{cases}CHA_2\\CH\end{cases}},\ \overset{3}{\begin{cases}CH_2A\\CA\end{cases}},\ \overset{4}{\begin{cases}CH_2\\CA_2\end{cases}}.$$

Если теперь свести вместе эмпирические формулы всех молекул, приведенных в таблицах, то легко увидеть, что эти формулы образуют ряды двоякого рода: в одном направлении увеличивается содержание кислорода, а в другом направлении регулярно уменьшается содержание водорода:



C_2H_6	C_2H_6O	$C_2H_6O_2$	$C_2H_6O_3$	$C_2H_6O_4$
C_2H_4	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_3$	$C_2H_4O_4$
C_2H_2	C_2H_2O	$C_2H_2O_2$	$C_2H_2O_3$	$C_2H_2O_4$

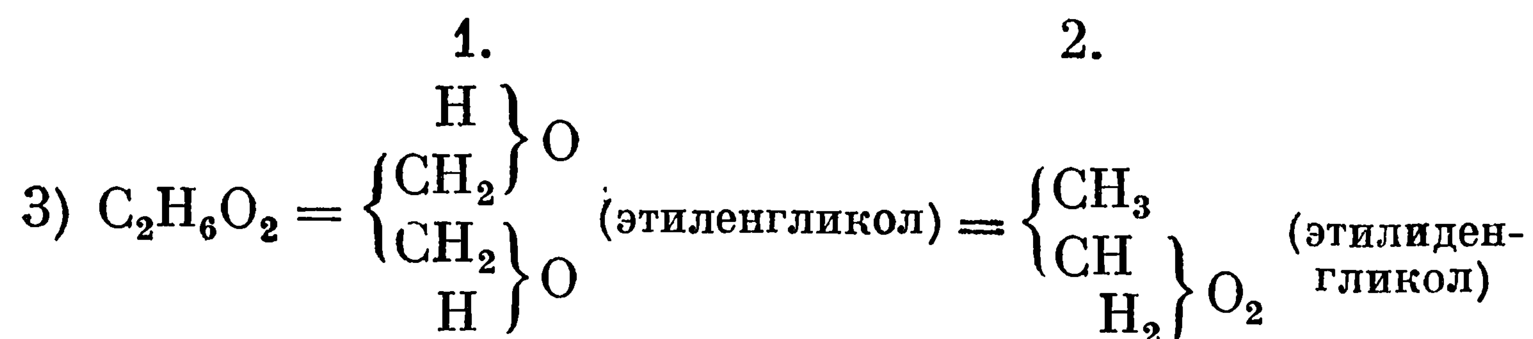
Приняв, что между эквивалентами полигенных атомов нет различия [13], находим, что каждой из этих формул, за исключением первой C_2H_6, соответствуют изомеры или метамеры. Мы имеем следующие группы:



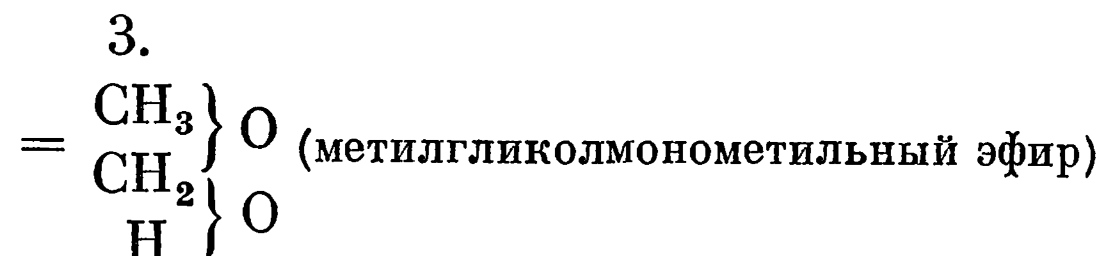
1) $C_2H_6 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ (гидрюр этила или полимерный метил) [14]



2) 1. $C_2H_6O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right.$ (с CH_2 и H объединёнными скобкой с O) (этильный алкоголь) = 2. $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$ (метильный эфир, метамерный с первым)



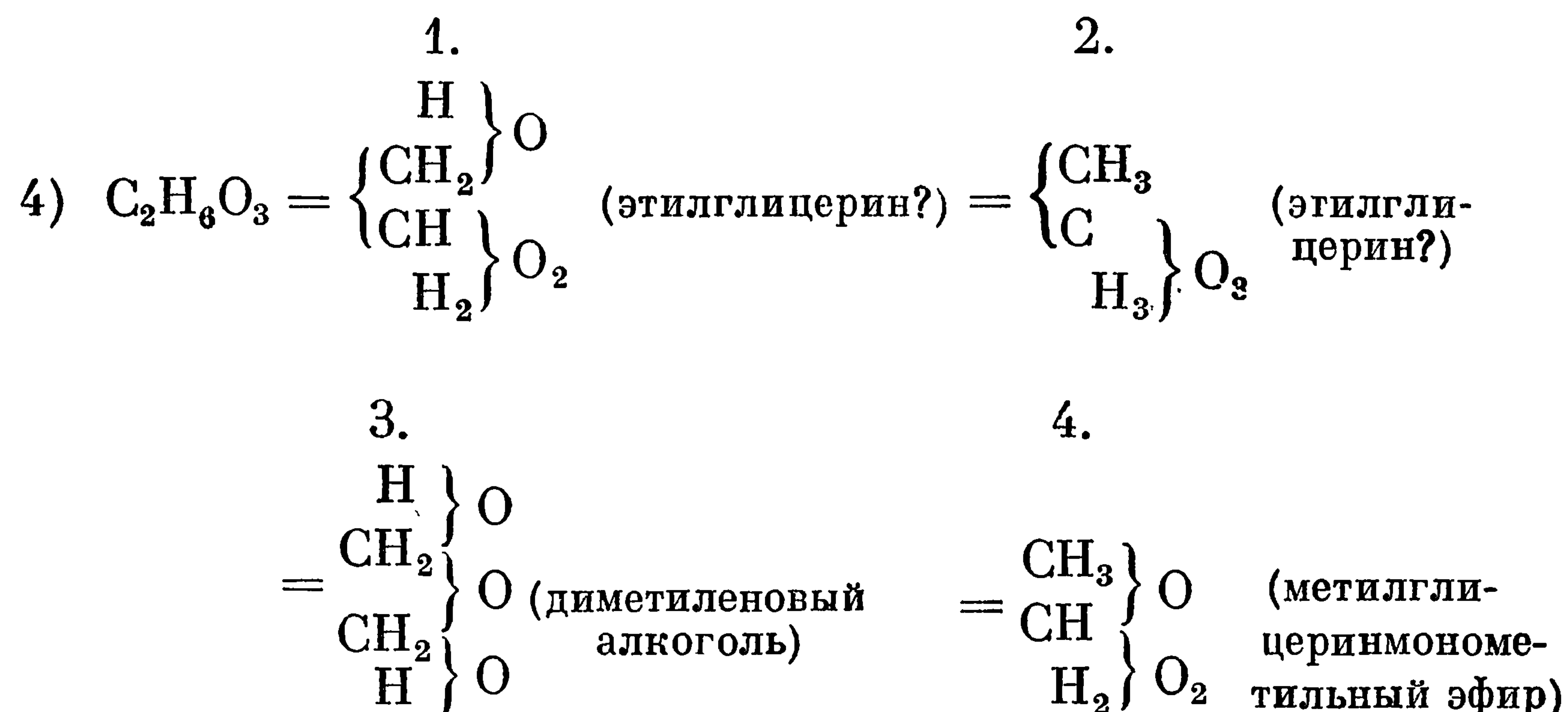
3) 1. $C_2H_6O_2 = \left\{\begin{matrix} H \\ CH_2 \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right.$ (с H, CH_2 и CH_2, H объединёнными скобками с O) (этиленгликол) = 2. $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ H_2 \end{matrix}\right.$ (с CH и H_2 объединёнными скобкой с O_2) (этилиденгликол)



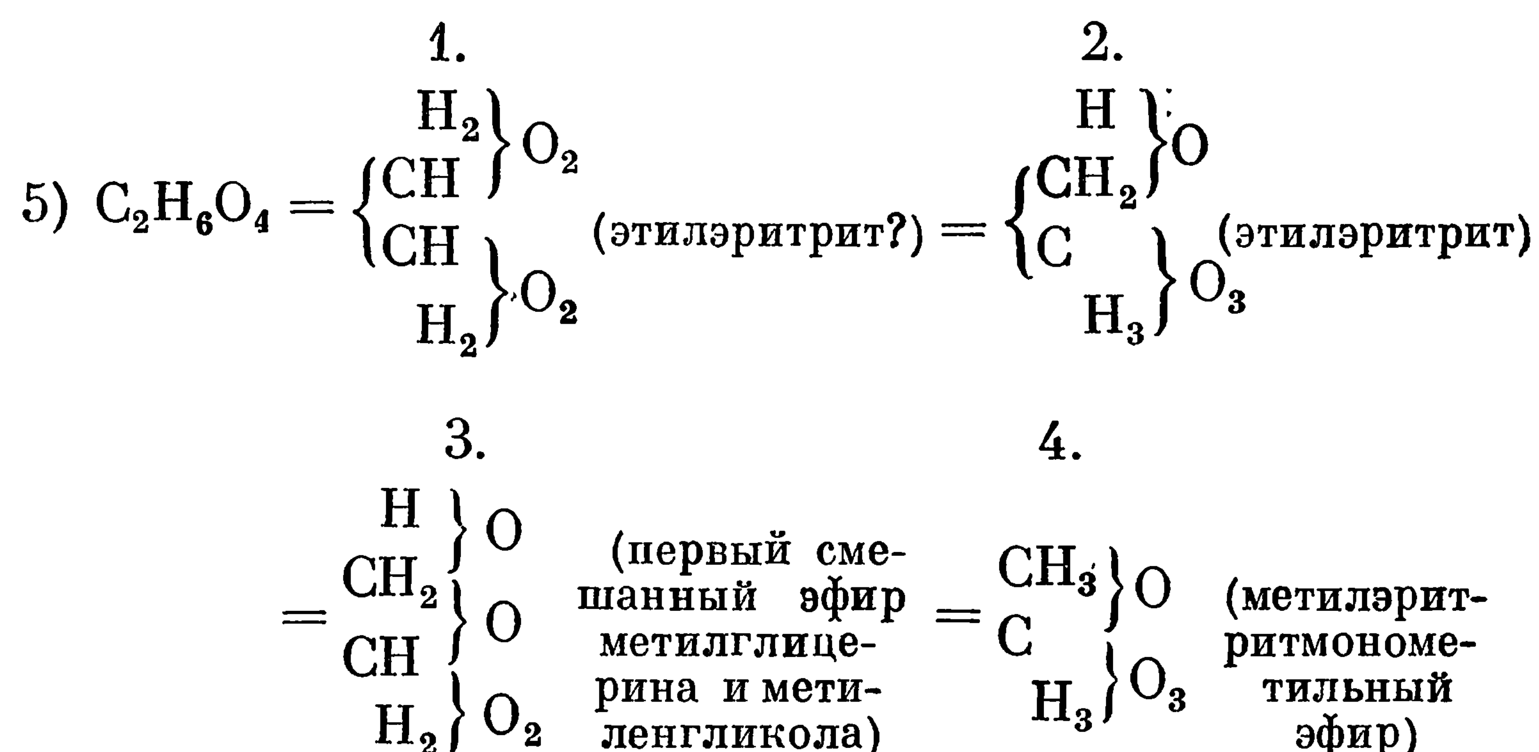
3. $= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ H \end{matrix}$ (с CH_3, CH_2 и CH_2, H объединёнными скобками с O) (метилгликолмонометильный эфир)

Первые две молекулы изомерны между собой, последняя мета-

мерна с ними *. Из этих трех теоретически возможных тел способно к существованию, повидимому, только первое.



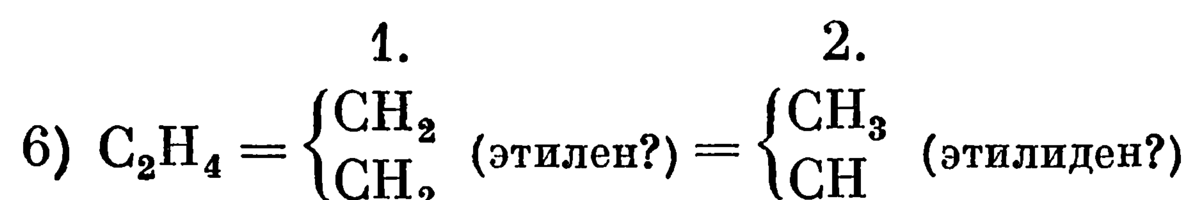
Две первые молекулы изомерны между собой, две последние метамерны между собой и с двумя первыми. Из всех этих соединений, повидимому, способен к существованию только этилглицерин.



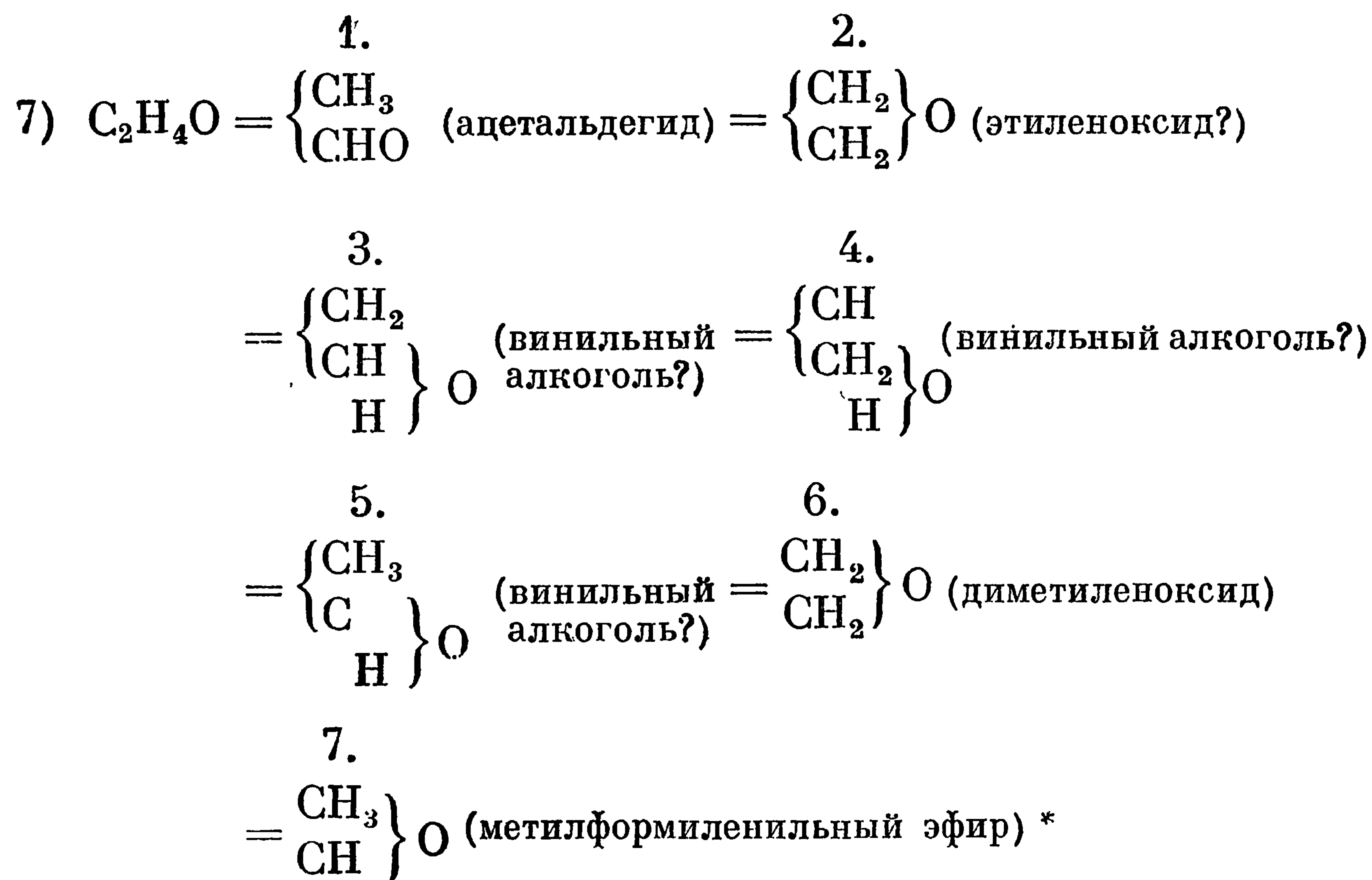
* Что я понимаю под обозначениями «изомерный» и «метамерный», становится сразу понятным при сравнении химического строения приведенных здесь молекул [15].

1 и 2 изомерны между собой, 3 и 4 метамерны между собой и с двумя первыми.

Все четыре молекулы вряд ли способны к существованию; если принять во внимание, что метиленгликол, который содержит C и O в соотношении 1 : 2, повидимому, не существует, то следует под сомнение поставить и существование этилэритрита, который должен был бы содержать названные элементы в той же пропорции.

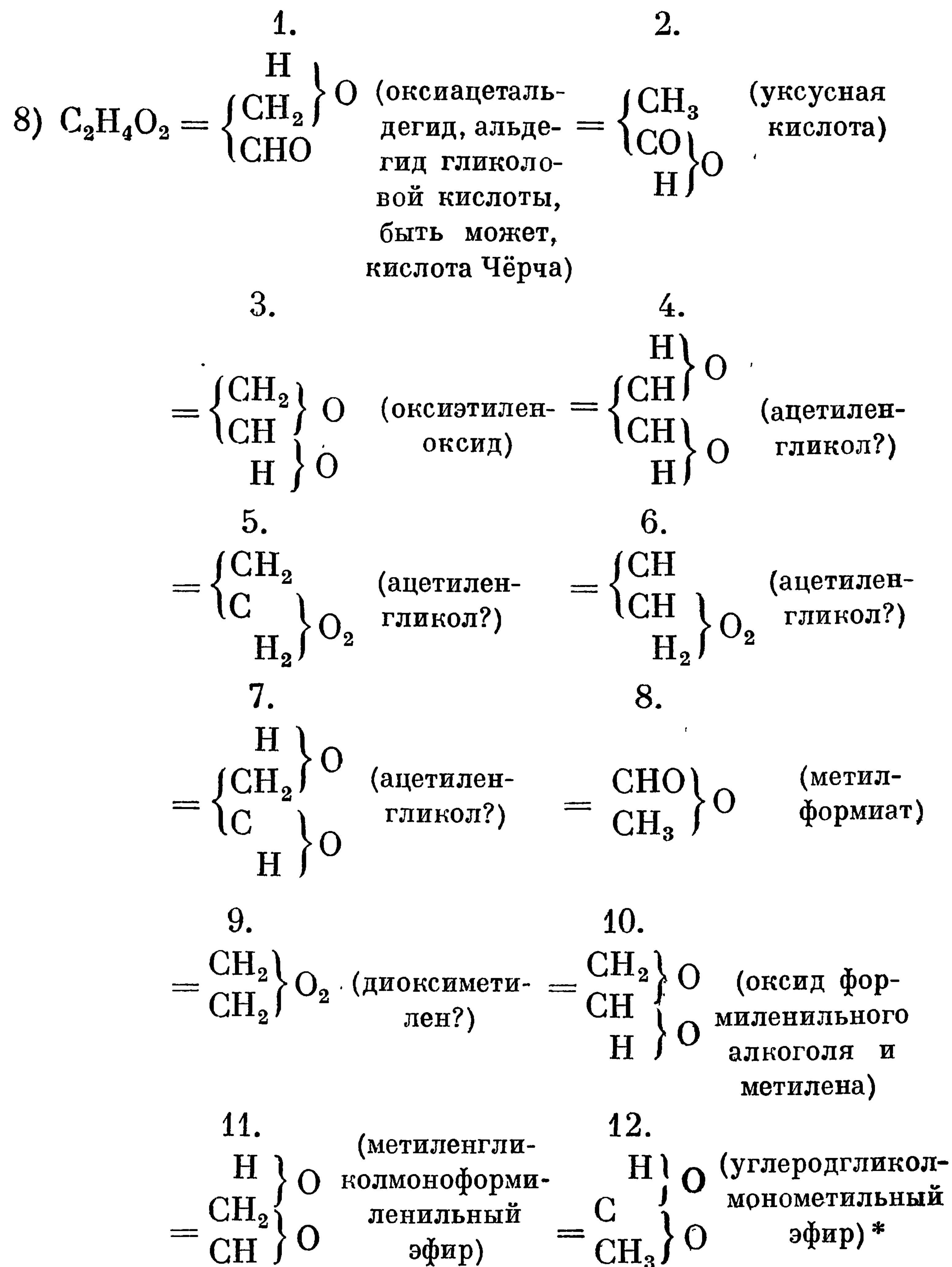


Решение вопроса о существовании углеводорода, изомерного с уже известным этиленом, представляет особенный интерес [16]. На основании ныне имеющихся фактов a priori об этом нельзя сделать никаких предположений.



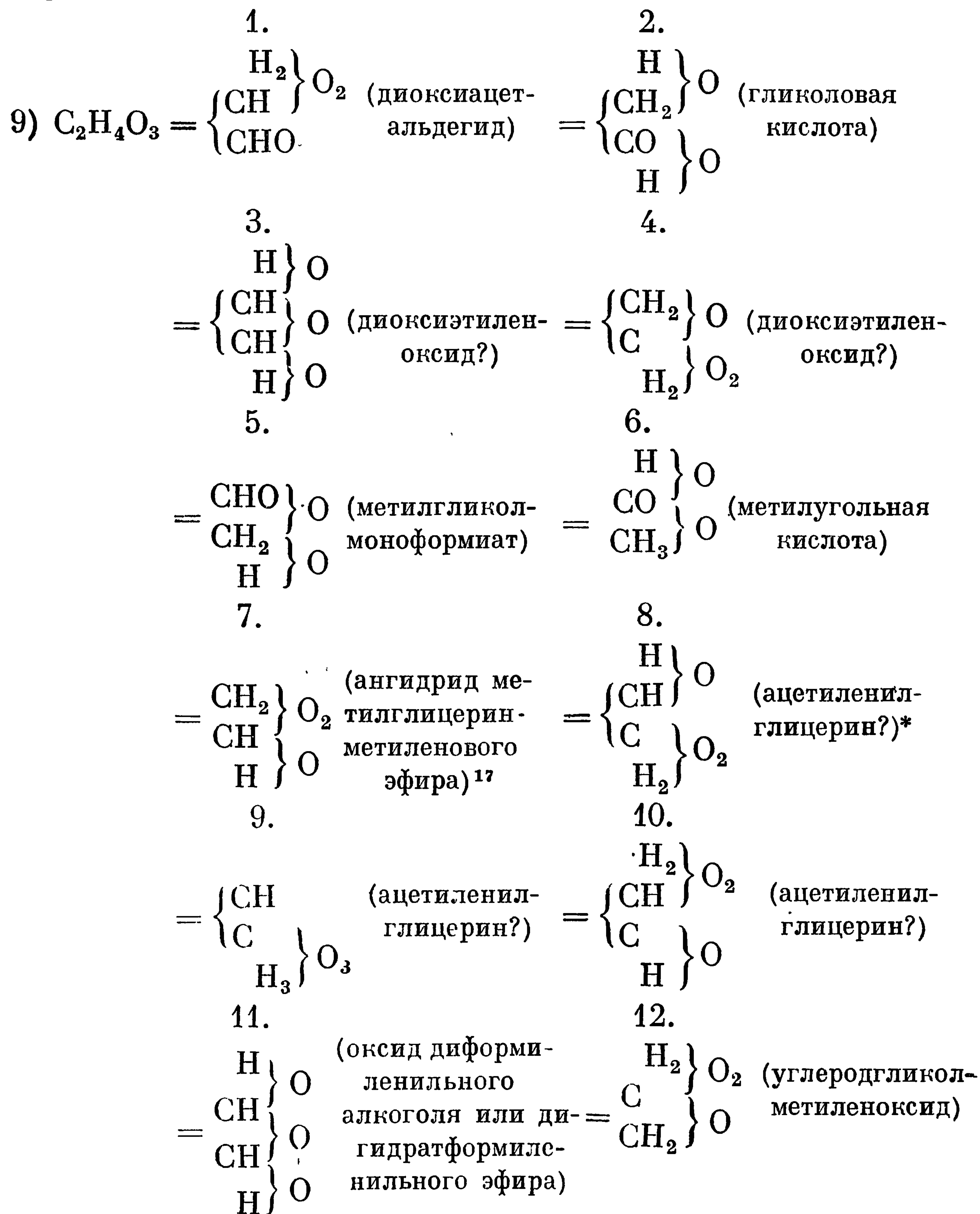
* «Формиленилом» я называю группу (CH)′.

1 и 2 изомерны между собой, 3, 4 и 5 изомерны между собой и метамерны с двумя первыми, 6 метамерен со всеми остальными.

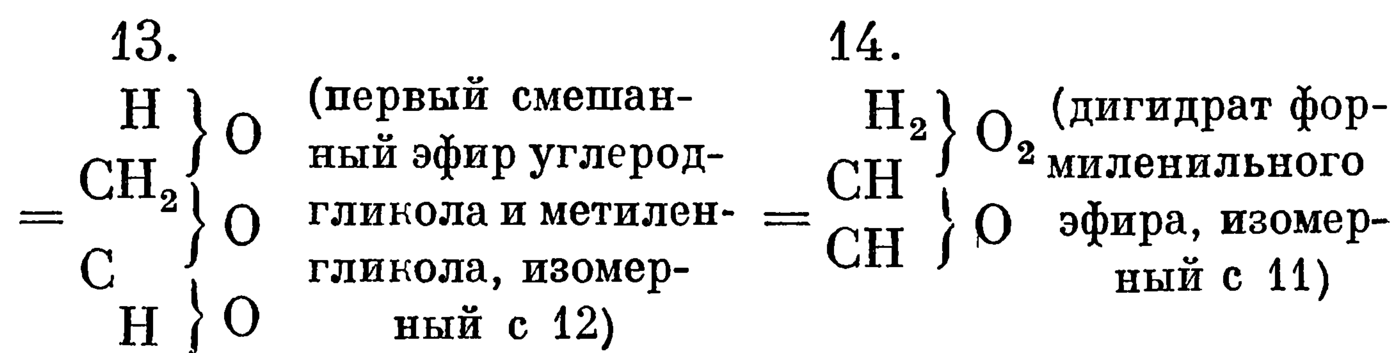


* Гипотетический «углеродгликол» — (C (HO)₂)″.

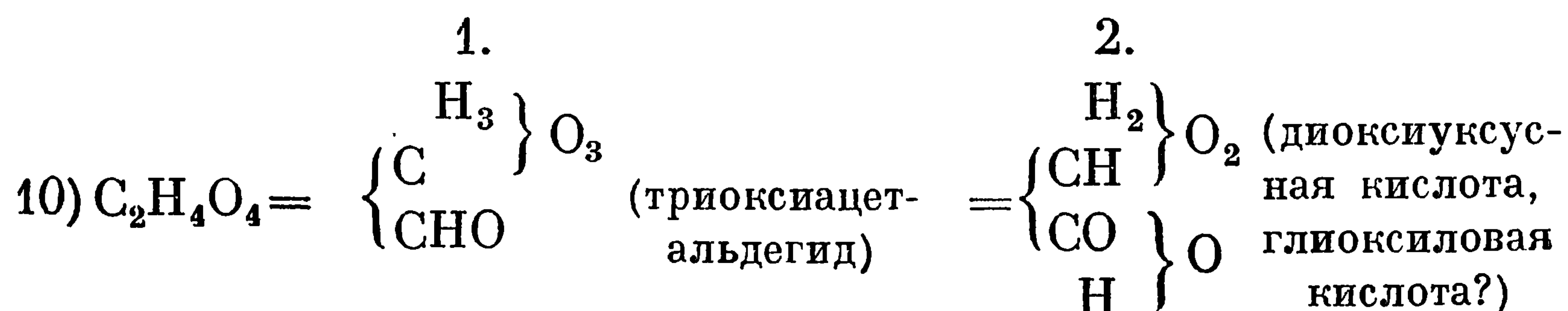
1, 2 и 3 изомерны между собой, 4, 5, 6 и 7 изомерны между собой и метамерны с первыми тремя, 8, 9, 10, 11 и 12 метамерны между собой и со всеми остальными.

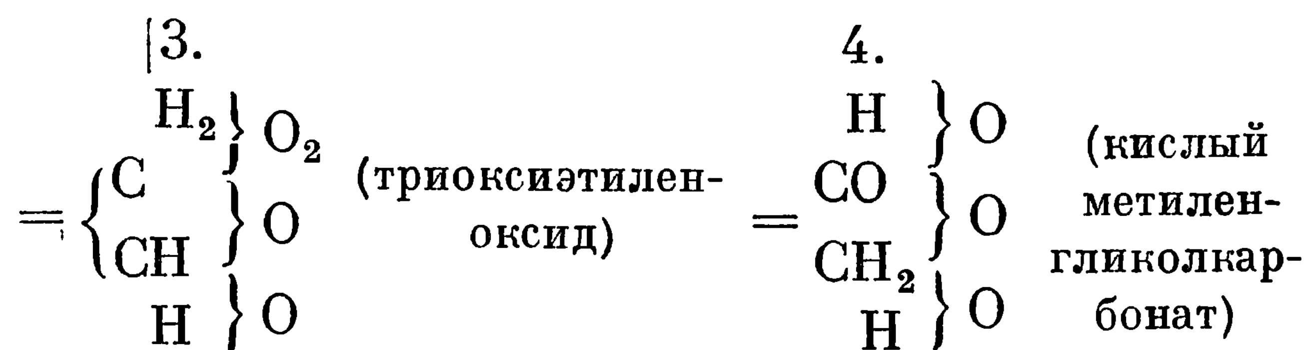


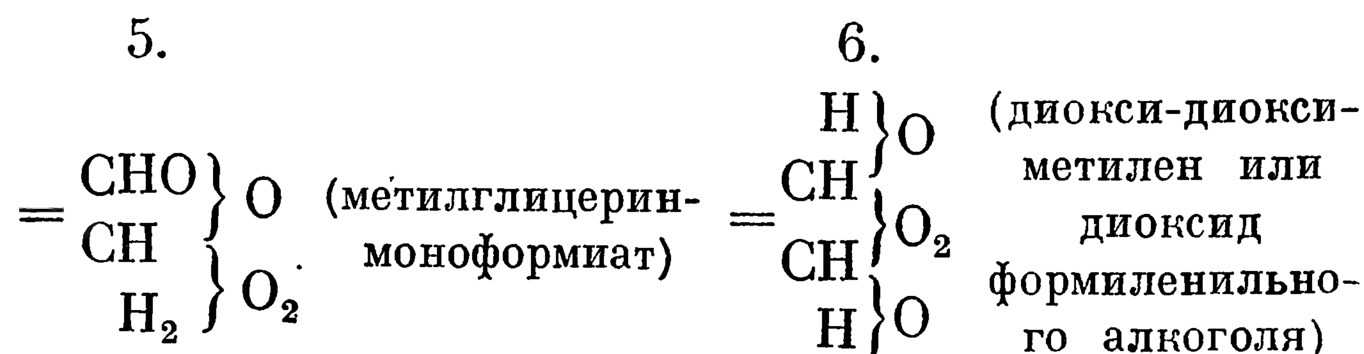
* Ацетиленил — C_2H.

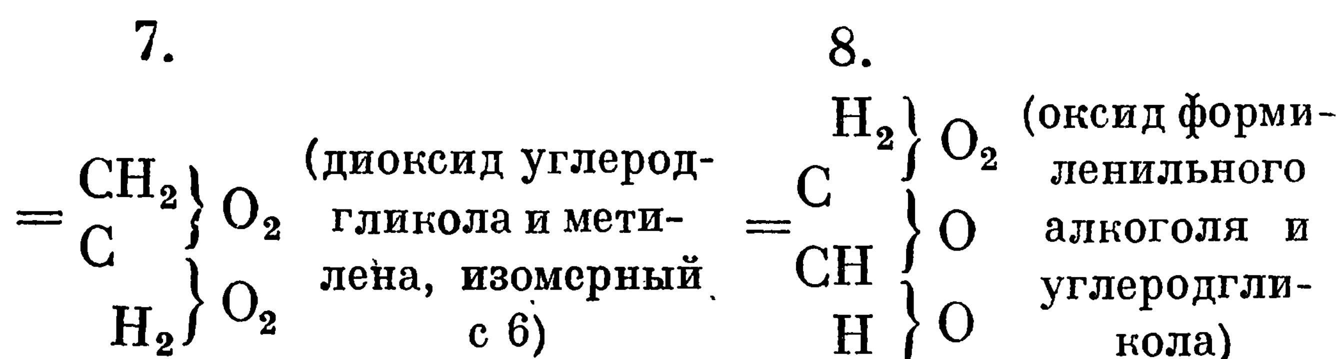


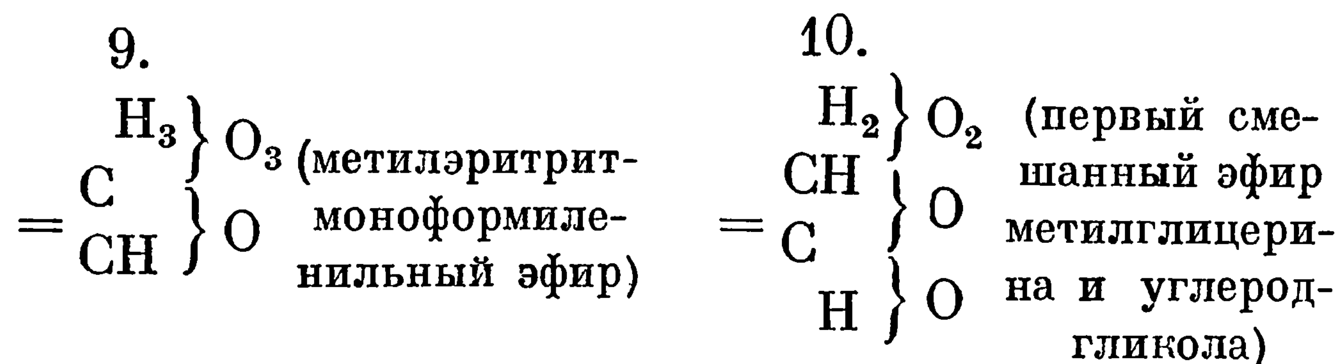
1, 2, 3 и 4, а также 8, 9 и 10 изомерны между собой. Последние три метамерны с первыми четырьмя. Остальные молекулы, частью изомерные, частью метамерные между собой, метамерны с 1, 2, 3, 4, 8, 9 и 10.







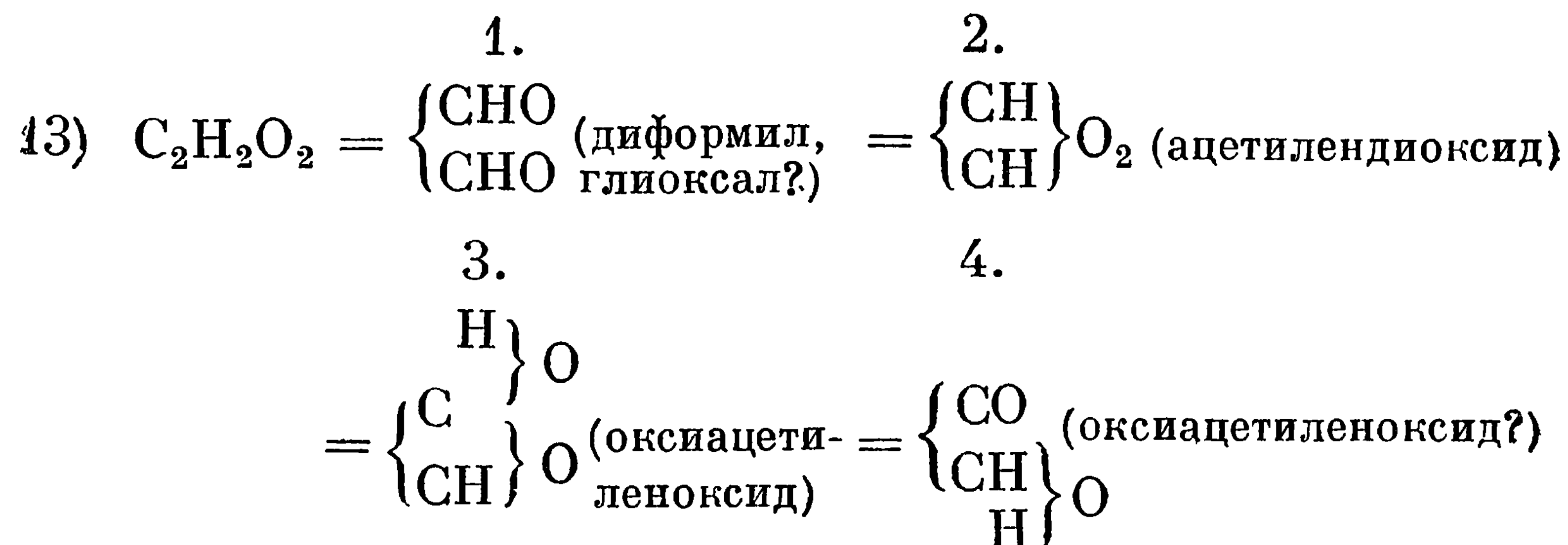


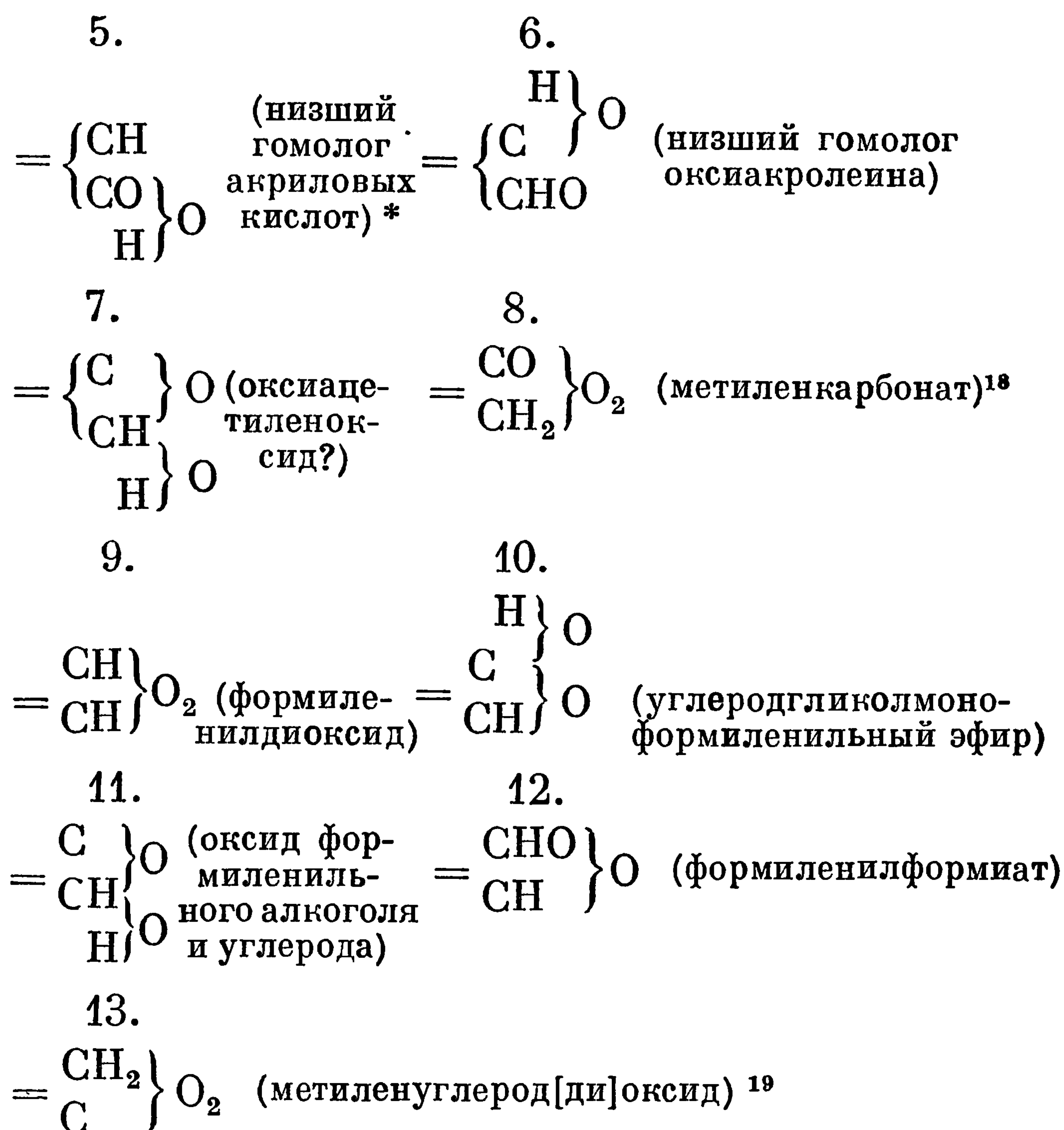


1, 2 и 3 изомерны между собой, а также 6 и 7 и 8, 9 и 10. Все эти три группы метамерны между собой.

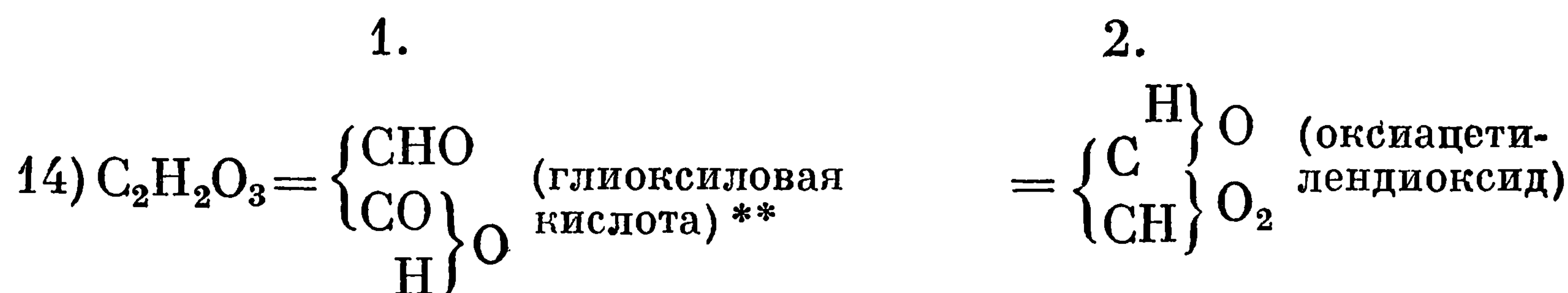


1, 2, 3 и 4 изомерны между собой, а также 5 и 6, и 7 и 8.



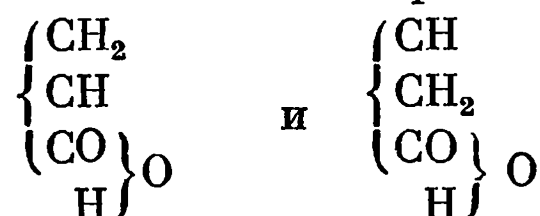


Здесь изомерны между собой: 1 и 2, затем 3, 4, 5, 6 и 7, а также 10 и 11.



---

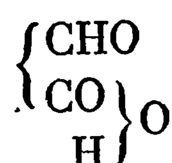
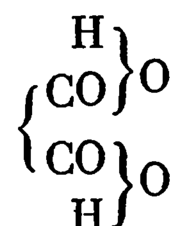
* Можно себе представить две изомерные акриловые кислоты:



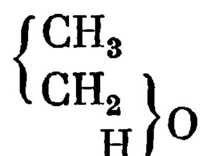
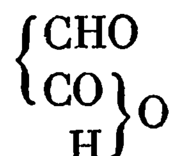
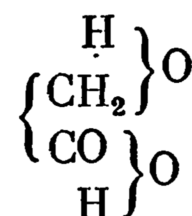
** Если глиоксиловая кислота имеет состав $C_2H_2O_3$, а не $C_2H_4O_4$, то вполне вероятно, что ей подходит эта формула. При этом особенно



ясно выступает связь между глиоксалом, глиоксиловой кислотой и щавелевой кислотой. Если вспомнить, что при окислении альдегидов группа СНО переходит в СО(НО), то легко понять, почему глиоксал и глиоксиловая кислота при окислении дают щавелевую кислоту:

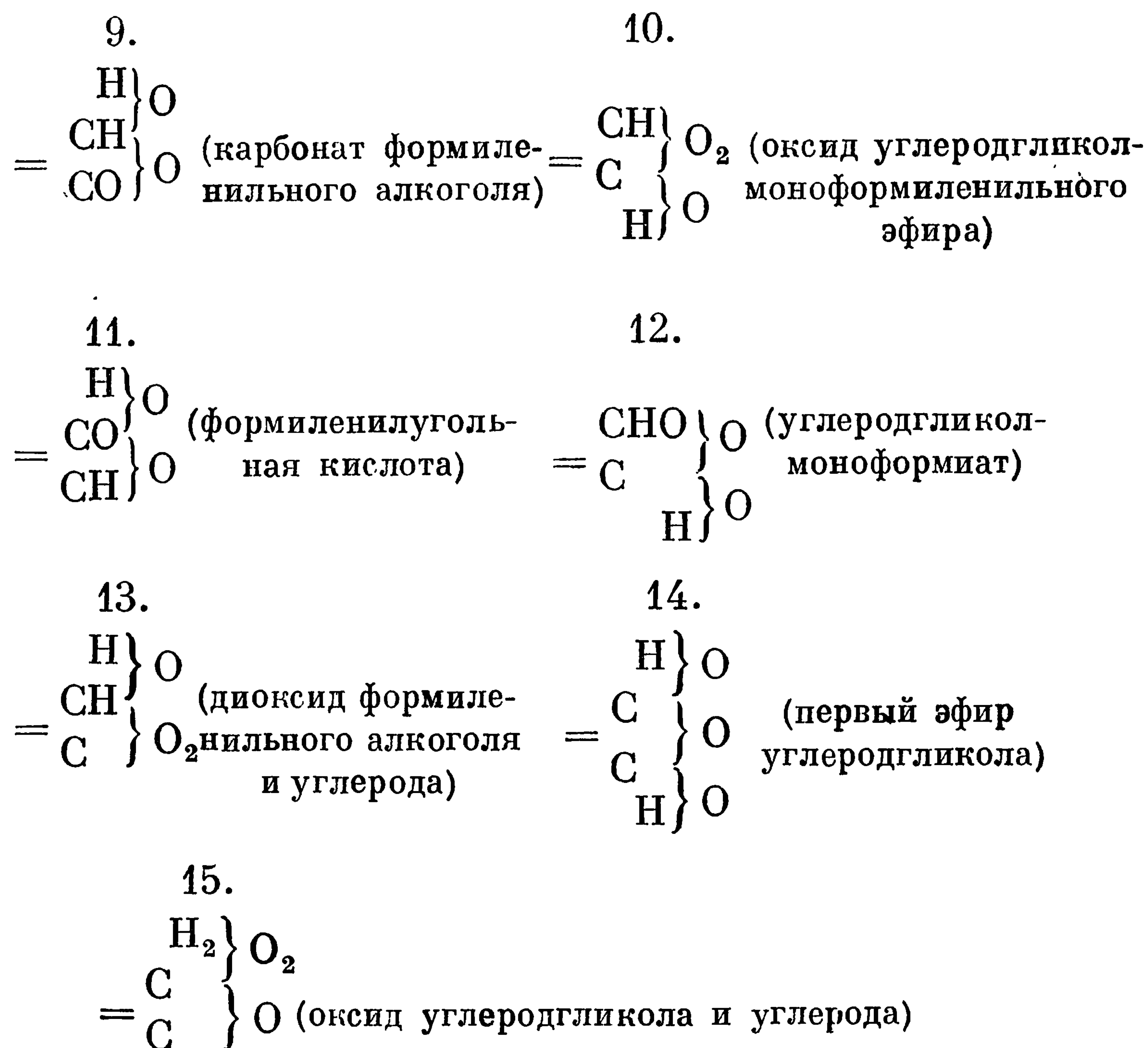
глиоксал	глиоксиловая кислота	щавелевая кислота
		

В то же время превращение глиоксиловой кислоты в гликоловую, повидимому, совершенно аналогично превращению альдегида в алкоголь:

альдегид	алкоголь	глиоксиловая кислота	гликоловая кислота
			

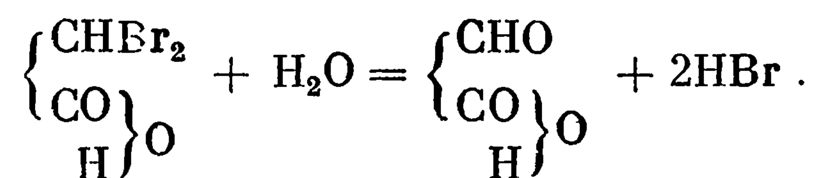
* В то время, как глиоксиловая кислота с формулой $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$

является насыщенной молекулой, она же, если ей приписать

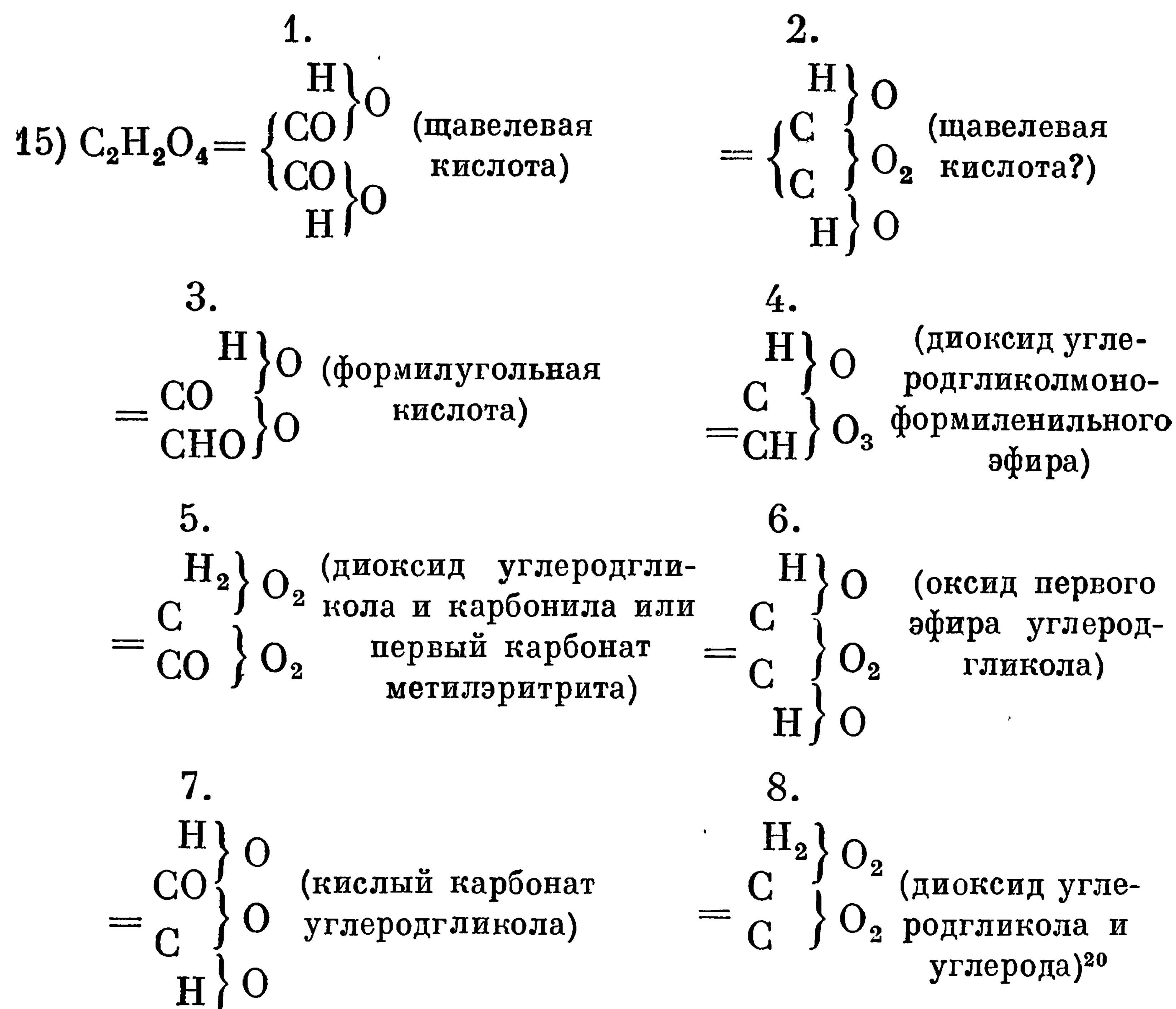


Здесь изомерны между собой: 1 и 2, затем 5, 6, 7 и 8, далее 9 и 11, а также 10 и 13, и 14 и 15.

формулу $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, представляет собой ненасыщенное вещество. Дебус, объясняющий образование глиоксиловой кислоты из дибромуксусной кислоты потерей HBr (Ann., 1863, *126*, 153), должен будет принять последнюю формулу. Между тем возможно, что образование глиоксиловой кислоты состоит не в потере HBr и обмене Br на HO, но представляет в конечном результате обмен Br на O:



$$\left\{\begin{matrix} CHBr_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + H_2O = \left\{\begin{matrix} CHO \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + 2HBr\,.$$

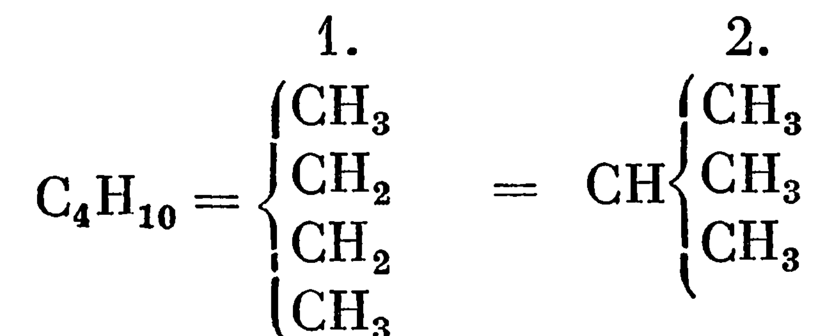


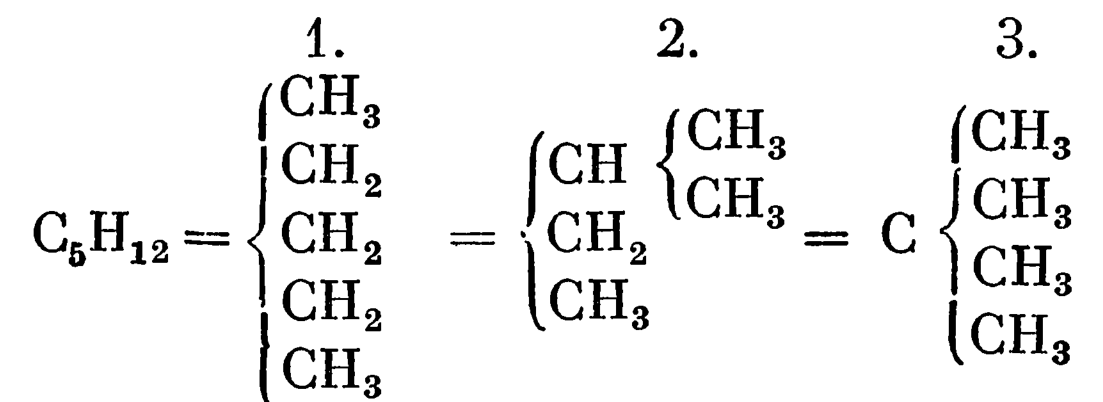
Здесь изомерны между собой: 1 и 2, далее 5 и 7, а также 6 и 8.

Большинство молекул, стоящих в последних группах изомеров, едва ли способно к существованию, однако они представляют некоторый интерес постольку, поскольку их высшие аналоги, возможно, обладают этой способностью. Вряд ли мне нужно добавлять, что, следуя по указанному здесь пути, можно для высших рядов найти формулы чрезвычайно многих изомеров и метамеров. Одно то обстоятельство, что в этих рядах возможно существование изомерных одноатомных алкогольных радикалов, уже значительно способствует в данном случае, как это легко заметить, увеличению случаев изомерии и метамерии. Если принять во внимание также азотистые, сернистые и различные другие соединения углерода, то действительно придется согласиться со словами Кольбе, что

«число изомеров поднимается до головокружительной высоты» и без того, чтобы считать водородные атомы метила, или, что то же самое, эквиваленты атома углерода, неравноценными.

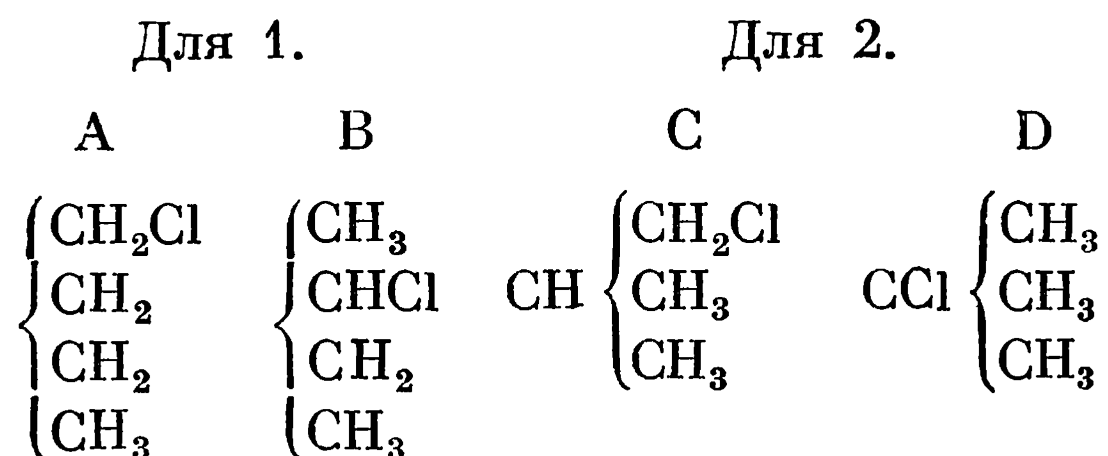
Теперь я хотел бы особенно подчеркнуть, что такое различие единиц сродства атома углерода даже не во всех случаях необходимо для объяснения изомерии предельных углеводородов C_nH_{2n+2}, если последняя действительно имеет место. Сказанное мной ранее [21] (Z. f. Ch., *1864*, 81 и 398) должно быть и с п р а в л е н о в том отношении, что оно может относиться только к двум простейшим гомологам болотного газа: C_2H_6 и C_3H_8. И действительно, только для этих двух предельных углеводородов нельзя представить различия в распределении атомов водорода относительно атомов углерода, в то время как для C_4H_{10} возможны два случая, для C_5H_{12} — три случая химического строения, и т. д.





Нахождение химического строения теоретически-возможных изомерных предельных углеводородов не составит труда, если представить себе, что каждый из них образуется замещением водорода в ближайшем низшем предельном углеводороде на метил. — Но если, наоборот, выводить формулы этих изомерных углеводородов замещением одного водородного атома болотного газа различными алкогольными радикалами $(C_nH_{2n+1})'$, то можно притти иногда к случаям идентичного

химического строения. Если, например, представить себе возможным существование четырех изомерных бутильных алкоголей (ср. Z. f. Ch., *1864*, 394)[22], то на первый взгляд может показаться, что могут существовать четыре изомерных предельных углеводорода C_5H_{12}, полученных замещением водородного атома болотного газа на один из четырех изомерных бутилов $(C_4H_9)'$; однако при более подробном сравнении друг с другом выведенных таким образом формул найдем, что две из них, а именно та, в которой первичный псевдобутил (диметилированный этил), и та, в которой вторичный псевдобутил (метилэтилированный метил) замещают атом водорода болотного газа, представляют один и тот же случай химического строения (второй из вышеприведенных). Такой взгляд на изомерию предельных углеводородов ведет к некоторым заключениям, которые, когда правильность их будет доказана, со своей стороны, подкрепят этот взгляд; так, например, при ближайшем рассмотрении трех вышеприведенных формул углеводородов C_nH_{2n+2} можно тотчас же заметить, что для формулы 3 возможен только один моногалоидный продукт замещения, тогда как для каждой из остальных двух формул может существовать несколько таких продуктов; однако для каждого из двух изомерных углеводородов C_4H_{10}, выраженных формулами 1 и 2, возможны, повидимому, два моногалоидных продукта замещения:



Если заменить в них атом хлора водяным остатком, то во всех случаях мы получим различные изомерные алкоголи, при этом хлорюр A даст нормальный бутильный алкоголь,

хлорюр C — первичный, хлорюр B — вторичный и хлорюр D — третичный псевдобутильный алкоголь. Далее становится ясным, что если нормальный радикал бутил будет $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$, то его гидрюр должен быть полностью идентичен полимерному этилу, полученному обычным путем, и т. д. и т. д. Ввиду всего выше сказанного я не буду больше оспаривать существования случаев изомерии в высших (по крайней мере содержащих C_4) предельных углеводородах, но позволю себе выразить пожелание, чтобы все свойства гидрюров этила и пропила, с одной стороны, и свойства как называемого метила и так называемого метилэтила, с другой стороны, были бы подвергнуты тщательнейшему сравнительному изучению [23]. Изомерия именно этих веществ явилась бы одним из наиболее убедительных доводов в пользу различения эквивалентов атома углерода.

Данный в этой статье пример систематического вывода всех теоретически-возможных (согласно принципам атомности и химического строения) формул для определенной группы веществ с достаточной ясностью показывает, что этот вывод и тем самым предсказание значительного числа случаев изомерии и метамерии могут стать чисто схематической задачей. При этом, однако, необходимо напомнить, что замещение, при помощи которого осуществляется построение новых формул, является, так сказать, искусственным приемом, способным удерживать нас на правильном пути лишь до тех пор, пока мы будем строго придерживаться химического строения, выраженного выведенными формулами. Пример с оксиметил- и метоксилугольными кислотами Кольбе [24] (ср. Z. f. Ch., *1864*, 79) показывает достаточно ясно, как шатки становятся выводы, когда на передний план выдвигается замещение, а суждение о химическом строении (конституции или пунктах приложения

сродства) оставляется в стороне.—Что касается ответа на вопрос: какие из молекул, возможных в соответствии с принципами атомности и химического строения, действительно существуют?—то он несомненно является одним из важнейших вопросов нашего времени. К сожалению, мы еще вынуждены в большинстве случаев ограничиваться в этом отношении одними предположениями. Однако данный вопрос сам по себе представляет только часть другого вопроса, а именно: почему одни молекулы не способны, а другие способны к существованию? Разрешению последнего вопроса должно способствовать сравнение теоретически-возможных молекул с действительно существующими, связанное с тщательным исследованием других химических и физических отношений тел in statu quo и во время химических процессов, и это, на мой взгляд, один из наиболее важных шагов, которые наука в ближайшем будущем должна сделать.

Имение близ Чистополя
Казанской губ.
20 июля/1 августа 1864 г.

11

О ТРЕТИЧНЫХ АЛКОГОЛЯХ[1]

Ученые записки Казанского университета
(отд. физ.-мат. и мед. наук),
1864, вып. 1, 130—145

Описывая прошлогодние исследования мои, разъяснившие способ образования третичного псевдобутильного алкоголя*, я выразил предположение, что реакция различных кислотных хлорангидридов с цинкэфилом и цинкмэфилом поведет к образованию других, более сложных, третичных алкоголей. Мне удалось ныне оправдать, до некоторой степени, это предположение опытом: действуя хлористым ацетилом на цинкэфил и хлористым бутирилом на цинкмэфил, я пришел к образованию двух, изомерных между собой, третичных псевдогексильных алкоголей $C_6H_{14}O$, а в реакции хлористого бутирила с цинкмэфилом—получил один из третичных псевдооктильных алкоголей $C_8H_{18}O$.

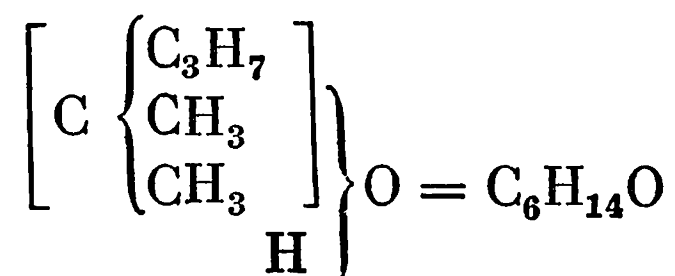
Так как образование этих алкоголей заключается в замещении пая кислорода, находящегося в галоидангидриде, двумя паями алкогольного радикала, принадлежавшего цинковому соединению, то понятно, что химическое строение новых алкоголей выразится следующими формулами:



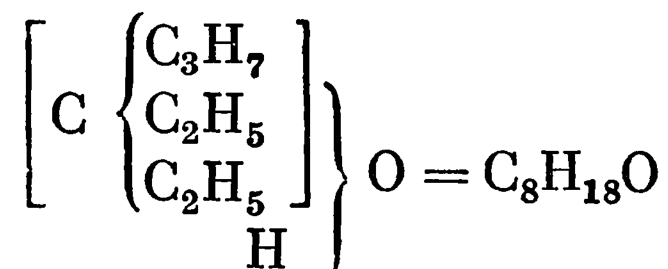
1. Алкоголь из хлористого ацетила и цинкэфила $\left.\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right]\\H\end{matrix}\right\}O = C_6H_{14}O$

* Z. f. Ch., *1864*, 385;. Bull. Soc. chim., 1864, (N. S.), *2*, 106[2].

2. Алкоголь из хлористого бутирила и цинкмэфила



3. Алкоголь из хлористого бутирила и цинкэфила



Названия их, принимая номенклатуру, предложенную Кольбе [3], будут: *мэфил-диэфил-карбинол*, *пропил-димэфил-карбинол* и *пропил-диэфил-карбинол*.

Реакция хлористого бензоила с цинкмэфилом не дала желаемого результата. Под условиями моих опытов, здесь постоянно происходило тело, представлявшее, повидимому, кетон мэфил-



фенильный $= \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, уже приготовленный прежде Фриделем; третичного же алкоголя получить не удалось.

Наиболее резкий из ныне известных признаков, отличающих первичные алкоголи от вторичных, заключается в содержании [4] тех и других при окислении. Обстоятельство это заставило меня думать, что превращение третичных алкоголей окислением будет также характеристично для них и послужит для их отличия от первичных и вторичных алкоголей. Считая разрешение этого вопроса особенно интересным, я изучил продукты окисления третичного псевдобутильного алкоголя и двух изомерных третичных псевдогексильных алкоголей. Результаты опытов вполне оправдали мои ожидания и показали, что алкоголи эти, названные мною *третичными* лишь на основании теоретических соображений, опиравшихся на принцип химического строения, действительно заслуживают это название по своему содержанию при окислении.

Описание упомянутых работ предлагается в нижеследующем:

1. Образование третичных алкоголей

Реакция кислотных хлорангидридов с цинково-органическими соединениями представляет интересную особенность. Известно, что при взаимодействии этих веществ Фрейнд[5] получил кетоны, и в верности наблюдений Фрейнда я убедился собственным опытом[6], а между тем, те же самые вещества могут реагировать в другом направлении и производить третичные алкоголи. В первом случае замещению алькогольным радикалом подвергается хлор, во втором — кислород реагирующего галоидангидрида.

Я думал сначала, что образование кетона совершается тогда только, когда реакция идет энергично и когда (как это, например, может быть при взаимодействии хлористого ацетила с цинкэфилом или цинкмэфилом) образуется густая красно-бурая масса, о которой говорит Фрейнд и которую наблюдал я сам. Опыты показали мне, однакож, что здесь имеют место другие условия. В самом деле, смеси, приготовленные (как описано ниже) в холоде, осторожным прибавлением 1 частицы хлорангидрида к 2 частицам цинкрадикала и почти неокрашенные, тем не менее производят кетоны, если разлагать их водой тотчас по получении. Из хлористого ацетила я получил, таким образом, с цинкмэфилом ацетон, а с цинкэфилом — жидкость, кипящую около 80° и пахнущую подобно ацетону. Жидкость эта с двусернистокислым натрием легко соединялась, производя массу чешуистых кристаллов, несколько менее блестящих, чем те, которые получаются с обыкновенным ацетоном. Я не анализировал ее, но не сомневаюсь, что это был *мэфил-эфильный* кетон $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CO\\C_2H_5\end{array}\right. = C_4H_8O$. Из хлористого бутирила с цинкмэфилом получилась подобная же жидкость, по запаху также напоминающая ацетон, кипящая приблизительно около 95° и застывающая с раствором двусернистокислого натрия в массу мелких кристаллов, имеющих мало блеска. Тело это было, конечно,

не что иное, как *пропил-мэфильный* кетон $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} = C_5H_{10}O$.

Смесь хлористого бутирила с цинкэфилом, разложенная тотчас по приготовлении водою, дала жидкость, кипящую около 115°, пахнущую ацетоном и бутириновым эфиром. С раствором двусернистокислого натрия вещество это, ни при нагревании, ни при стоянии в продолжение суток, не дало кристаллов. Тем не менее однакож, судя по запаху и точке кипения, руководясь аналогиями и принимая во внимание, что не все кетоны соединяются легко с двусернистокислыми солями щелочных металлов,—я считаю несомненным, что оно представляло *пропил-эфильный* кетон $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases} = C_6H_{12}O$.

Смесь хлористого ацетила с цинкэфилом и смеси хлористого бутирила с цинкмэфилом или цинкэфилом я приготовлял вообще так же, как и смесь хлористого ацетила с цинкмэфилом. Цинковое соединение находилось в охлажденной до 0° колбе, сообщавшейся с прибором, дающим сухую углекислоту, и с нижним концом либиховского холодильника, наполненного холодной водой. К другому концу холодильника приставлялась колбочка с хлорангидридом, и этот последний подвергался медленной перегонке, причем колба с цинкрадикалом была часто побалтываема. Падение каждой капли хлорангидрида в цинковое соединение сопровождается значительным отделением теплоты, и нередко слышится при этом шипение, как от прикосновения раскаленного тела с водой. Все упомянутые вещества реагируют с значительной энергией, однакоже цинкмэфил действует, повидимому, сильнее цинкэфила, а хлористый ацетил — сильнее хлористого бутирила. Если реакция ведена осторожно, то получаемые смеси бывают совершенно прозрачны, жидки и почти не окрашены или слегка желтоваты.— Хотя такие смеси, при разложении их водой, тотчас по при-

готовлении, и дают, как уже сказано, кетоны, но если оставить их стоять, то чрез несколько времени происходит в них изменение, условливающее образование третичного алкоголя. В смеси хлористого ацетила с цинкмэфилом, эта вторичная реакция совершается спустя несколько часов и сопровождается новым отделением теплоты, после чего смесь застывает в кристаллы, уже описанные мною прежде. В смеси хлористого ацетила с цинкэфилом и, также, в смеси хлористого бутирила с цинкмэфилом и цинкэфилом изменение происходит медленно, в продолжение нескольких дней. Кристаллов не образуется ни в одном из этих последних случаев, но консистенция смесей изменяется: они становятся густыми, как терпентин. Все описанные явления имеют место, если количество прибавленного хлорангидрида не превышает 1 частицы на 2 частицы металло-органического соединения;—в противном случае наступают другие превращения, которые я не изучал еще ближе. Для того, чтобы изменение было совершеннее, я обыкновенно подвергал загустевшие смеси, в продолжение некоторого времени, нагреванию в водяной бане и потом уже разлагал их водой. По окончании этого разложения, сопровождавшегося значительным отделением горючего газа (без сомнения—в одних случаях водородистого эфила, в других — болотного газа), бóльшая часть выделившейся окиси цинка растворяема была в соляной кислоте, и полученная жидкость, с плавающим на верху маслообразным слоем, подвергалась перегонке до тех пор, пока начинала переходить чистая вода. Для полного выделения алкоголя, могущего находиться в растворе, в водной части дестиллята, к нему прибавляем был поташ; отделенный от поташного раствора алкоголь, для удаления небольшого количества кетона, успевающего образоваться, был сильно сбалтываем, несколько раз, с концентрированным раствором двусернистокислого натрия и, по высушивании сплавленным поташем, подвергался фракционированной перегонке с термометром. Так как пропило-эфильный кетон оказался неспособным легко соединяться с двусернистокислым натрием, то

обработка раствором этой соли была сочтена излишней для псевдооктильного третичного алкоголя.

В упомянутых выше, загустевших смесях, по всей вероятности, заключаются соединения, подобные описанным мною прежде[7] кристаллам, образующимся из хлористого ацетила и цинкмэфила. Как бы то ни было, но получение из одной и той же смеси кетона или третичного алкоголя, смотря по условиям обработки, является странным, если принять во внимание, что ацетон, как я убедился опытом, не дает, при действии на него цинкмэфила, третичного алкоголя. Подобным же образом содержатся, без сомнения, и другие кетоны; нельзя, следовательно, полагать, чтоб они находились в свежеприготовленных смесях: раз образовавшись, кетон не перешел бы в алкоголь. Соображения эти приводят к мысли, что во время реакции, сопровождающей смешивание хлорангидрида с цинкрадикалом, образуется особое соединение, в котором хлор и алкогольный радикал еще не обменялись своими местами и в котором, позже, начинается перемещение паев — обмен кислорода на алкогольный радикал. Что же касается замещения этим последним хлора и образования кетона, то оно совершается, вероятно, в момент разложения первоначально образовавшегося соединения водой.

Работая с весьма ограниченными количествами веществ, я натурально не мог получить фракционировкой совершенно чистые третичные алкоголи и определить со всей точностью точку их кипения. Обстоятельство это было причиной и того, что я принужден был довольствоваться приводимыми ниже результатами анализов. Числа, полученные мною, не могут назваться вполне отвечающими теории, но вместе с свойствами новых алкоголей и с определениями хлора в их хлорангидридах они не оставляют места сомнению относительно состава и натуры анализированных тел.

Алкоголь, полученный в реакции хлорацетила с цинкэфилом (мэфил-диэфил-карбинол), при перегонке, переходил главным образом от 119° до 121°, а бо́льшая часть алкоголя, приготовлен-

ного из хлористого бутирила с цинкмэфилом (пропил-димэфил-карбинола), перегонялась при 114°—117°. Наконец, алкоголь, образующийся в реакции хлористого бутирила с цинкэфилом (пропил-диэфил-карбинол), кипел большей частью от 145° до 155°, но при этом, судя по постоянному появлению воды, происходило уже некоторое разложение. Поэтому для анализа взят был пропил-диэфил-карбинол, перегнанный в пространстве почти безвоздушном, под давлением около 1-го центиметра.

Все три описываемые алкоголи, по наружным свойствам, имеют значительное сходство с открытым мною прежде триэфил-карбинолом. Это бесцветные, несколько густоватые жидкости, растворимые частью в воде и менее плотные, чем она. Из них псевдооктильный алкоголь растворим менее двух других. Все они обладают одинаковым спиртовым и вместе камфарным запахом; при сожигании сгорают светлым пламенем. Запах пропил-диэфил-карбинола немного более ароматичен и проницателен, чем запах двух третичных псевдогексильных алкоголей, а по консистенции он слегка отличается от последних меньшею подвижностью. Аналогия трех новых третичных алкоголей с алкоголем третичным простейшим прерывается, однакоже, в их содержании при низкой температуре; новые алкоголи не застывают даже и в смеси снега с солью. В этом обстоятельстве, так же как и в некристалличности соединений, из которых эти алкоголи происходят действием воды, выражается здесь, как и во многих других случаях, различие между простейшим членом ряда и более сложными, аналогичными ему, гомологами.

Что два полученные мною третичные псевдогексильные алкоголи (мэфил-диэфил-карбинол и пропил-димэфил-карбинол)—только изомерны, а не тожественны между собой, это можно заключить a priori по способу их образования. На изомерию их указывает также некоторое различие температуры кипения, но при разительном сходстве наружных свойств всего этого было бы недостаточно для положительного заключения,

если бы различие этих алкоголей не выражалось, как указано будет ниже, в превращении их окислением.

С различными обращиками новых алкоголей сделаны были мною следующие анализы:

1) 0.3482 гр. мэфил-диэфил-карбинола, перегнанного на натрии и кипящего при 119,5°—120° (без поправки), дали: углекислоты 0,8940 гр. и воды 0,4205 гр.

2) 0,1550 гр. пропил-димэфил-карбинола, обработанного натрием, кипящего при 117°—118° (без поправки), дали: углекислоты 0,3990 гр. и воды 0,1867 гр.

3) 0,1853 гр. пропил-димэфил-карбинола, также обработанного натрием, кипящего при 115°—116° (без поправки), дали: углекислоты 0,4755 гр. и воды 0,2172 гр.

В процентах:

	1	2	3	Вычислено для формулы $C_6H_{14}O$
C =	70,02	70,20	69,99	70,58
H =	13,41	13,38	13,02	13,72

4) 0,2223 гр. пропил-диэфил-карбинола, перешедшего от 70° до 80°, под давлением около 1 центиметра, дали: углекислоты 0,5937 гр. и воды 0,2853 гр.

5) 0,1457 гр. того же тела, перешедшего при конце перегонки, под тем же давлением, около 80°, дали: углекислоты 0,3900 гр. и воды 0,1873 гр.

В процентах:

	4	5	Вычислено для формулы $C_8H_{88}O$
C =	72,83	73,00	73,84
H =	14,26	14,27	13,84

Для того, чтобы окончательно убедиться в алкогольной натуре исследуемых веществ, я подверг все три новые алкоголя действию эквивалентного количества пятихлористого фосфора. Реакция с ним идет весьма сильно и сопровождается обильным отделением хлороводорода. По удалении из образующейся жидкой смеси, хлорокиси фосфора водой, остаются жидкие хлористые соединения, чрезвычайно сходные по наружному виду и по особому довольно неприятному запаху, отзывающе-

муся хлористым эфиленом и нефтью. Все эти хлористые производные—легче воды, все они, при перегонке, претерпевают значительное разложение и не обнаруживают постоянной точки кипения. Насколько можно было судить, точка кипения хлорангидрида, приготовленного из мэфил-диэфил-карбинола, лежит около 110°, а точка кипения его изомера (из пропил-димэфил-карбинола) — около 100°. Хлорангидрид пропил-диэфил-карбинола кипит, повидимому, около 155°.

Хлорангидриды, высушенные хлористым кальцием, подвергнуты были, без перегонки, определению в них хлора, по способу Кариуса, и дали следующие результаты:

1) 0,2215 гр. хлористого соединения, приготовленного с мэфил-диэфил-корбинолом, кипящим около 120°, дали 0,2612 гр. хлористого серебра.

2) 0,3155 гр. того же вещества дали 0,3747 гр. хлористого серебра.

3) 0,1818 гр. хлористого соединения, полученного с пропил-димэфил-карбинолом, дали 0,2150 гр. хлористого серебра.

4) 0,2163 гр. того же тела дали 0,2580 гр. хлористого серебра.

5) 0,1498 гр. хлорангидрида, приготовленного с пропил-диэфил-карбинолом, перешедшим от 150° до 155°, дали 0,1482 гр. хлористого серебра.

6) 0,1722 гр. того же тела дали 0,1720 гр. хлористого серебра.

Числа эти отвечают следующему процентному содержанию хлора

	1	2	3	4	Вычислено для формулы $C_6H_{13}Cl$
Cl =	29,16	29,37	29,26	29,49	29,46

	5	6	Вычислено для формулы $C_8H_{17}Cl$
Cl =	24,43	24,68	23,90

Изложенные результаты подтверждают те предположения, к которым ведет принцип химического строения и которые уже высказаны мною прежде [8], относительно изомерии алкоголей. Говоря в пользу упомянутого принципа, они ободряют к строго-консеквентному проведению его и, косвенным образом, налагают обязанность не прибегать без нужды к новым

гипотезам. Без сомнения, никто не будет спорить о том, что право на изобретение новых гипотез является тогда лишь только, когда старые оказываются недостаточными, и я счел бы излишним повторять это общепринятое и необходимое правило, если бы не встречались уклонения от него. Уклонения эти тем важнее, что они идут со стороны, откуда трудно было бы их ожидать, — от лица, которому мы обязаны первым указанием на необходимость рассматривать *порядок химического взаимнодействия элементарных паев в сложном теле* и которое, по своему заслуженному авторитету в науке, легко найдет последователей, несклонных критически отнестись к его воззрениям. Я разумею Кольбе[9], и, оставляя в стороне воззрения других ученых (например, Кекуле), воззрения, очевидно, основанные на принятии гипотезы различия единиц сродства многоатомного пая[10], — укажу на появившиеся, несколько месяцев тому назад, соображения Кольбе относительно температуры кипения различных алкоголей и кетонов (Ann., 1864, *132*, 111). Соображения эти необходимо требуют допустить существование случаев изомерии у таких веществ, в которых паи водорода одинаково размещены (по отношению к химической связи, а не положению в пространстве) относительно паев угля. Мэфилпропил-ацетон и пропил-мэфил-ацетон — $\begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ и $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_3H_7 \end{cases}$ — суть, по мнению Кольбе, различные вещества, а различие это не только отнюдь не доказано, но, напротив, новейшие исследования г. Попова* обнаруживают ложность такого взгляда. К этому взгляду Кольбе, в данном случае, приведен был, кажется, желанием указать на определенную зависимость точек кипения от рационального состава, а между тем наблюдения мои над третичными алкоголями указывают шаткость положений, которыми Кольбе хочет обозначить эту зависимость,

---

* См. в этой же книжке «Ученых записок»[11] — Жаль, что работа Грисса, которая, говорят, подтверждает будто бы различие единиц сродства азота, до сих пор не появляется в печати[12].

и делают, таким образом, не нужным допущение случаев изомерии, им приписываемых. В самом деле, найденная точка кипения тримэфил-карбинола (около 80°) удовлетворяет не способу вычисления, предложенному Кольбе [13], а формуле

$$65° + 3 \times 5° = 80°.$$

Усложнению состава на каждые CH_2 здесь соответствует возвышение температуры кипения (от точки кипения мэфильного алкоголя) на 5°, между тем как для аналогов тримэфил-карбинола — для третичных псевдогексильных алкоголей и третичного псевдооктильного алкоголя — надо принять, совершенно произвольно, другой, и притом не одинаковый для всех, принцип вычисления, для того, чтобы результат приблизился к действительным точкам кипения их. Конечно, нельзя вообще сомневаться в существовании известной правильной зависимости между физическими свойствами тел и их химическим строением,— нельзя отрицать даже, что в соображениях Кольбе мелькает что-то истинное, но Кольбе, очевидно, не стоит на верном пути. Мне кажется, что аналогия между третичными аммиаками и третичными алкоголями, указываемая Кольбе, довольно отдаленна и то, что прилагается к одним, едва ли годится для других. По мере замещения радикалами водорода в мэфиле, происходит более и более сложная группа, состоящая из непосредственно соединенных паев угля, а при замещении радикалами аммиакального водорода паи угля этих радикалов не связываются взаимно. Такое различие, по смыслу первоначального принципа (Angriffspuncte der Verwandtschaftskräfte) [14], проводившегося самим Кольбе, достаточно велико, чтоб обратить на него внимание.

Принимая различие между пропил-мэфил-ацетоном и мэфил-пропил-ацетоном, Кольбе, очевидно, должен допускать различие между химическим значением единиц сродства группы $(CO)''$, т. е. принимать различие экстрарадикальных (по Кольбе) единиц сродства углеродного пая. Если думать, что различие это не постоянно и не гнездится в самой натуре углерода,

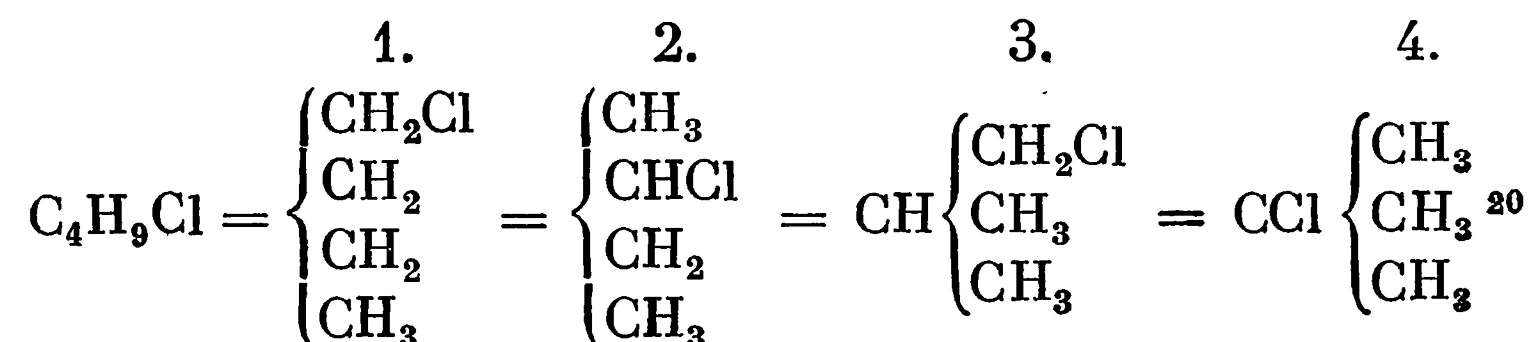
а вызывается иногда обстоятельствами реакции, то, разумеется, нельзя утверждать, чтобы оно было невозможно, но тогда останется еще открыть случаи, достаточно его подтверждающие; а что постоянного различия здесь нет, это, как я заметил, доказывается вполне опытами г. Попова. С другой стороны, дальнейшее изучение третичных алкоголей, быть может, доставит возможность отвечать опытом и на вопрос о том — существует ли различие между вне- и внутри-радикальными единицами углеродного сродства?[15] В самом деле, если бы удалось, например, получить цинк-мэфил-эфил $\left.\begin{array}{c}CH_3\\C_2H_5\end{array}\right\}Zn$ и приготовить, его действием на хлористый ацетил, третичный алкоголь $\left.\begin{array}{c}\left[C\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{array}\right.\right]\\H\end{array}\right\}O$,

то сравнение этого алкоголя с таким же алкоголем, долженствующим произойти в реакции цинкмэфила с хлористым пропионилом, разрешило бы вопрос. Если бы алкоголи эти оказались тожественными, то едва ли можно было бы еще верить в *постоянное* различие единиц сродства углеродного пая.

Между тем как одни химики прибегают к неоправданной достаточно гипотезе единиц сродства, другие, рассуждая о причинах изомерии, не проводят с достаточной последовательностью принцип химического строения. Крум-Браун *, совершенно справедливо указывающий на слабые стороны высказанного мною когда-то взгляда на различие единиц сродства[17], — взгляда, от которого я сам давно отказался[18], отрицает, например, возможность различных случаев химического строения для предельного углеводорода C_4H_{10}, а между тем, мне кажется, не трудно придти к заключению, что для него могут существовать два случая, формулы которых уже были даны мною (Z. f. Ch., *1864*, 529)[19]. Подобную же ошибку делает Крум-Браун,

* Crum-Brown. On the theory of isomeric compounds[16].

принимая только два случая химического строения для формулы C_4H_9Cl,—только три для формулы $C_5H_{11}Cl$ и проч. В самом деле, первая из этих формул допускает четыре случая химического строения, а вторая — и еще гораздо больше:



Принцип химического строения принят уже, под тем или другим названием, большинством химиков-теоретиков, и прежде всего нужно строгое и полное проведение его.

2. Окисление третичных алкоголей

Для первичных алкоголей существуют два случая окисления с сохранением всего количества угля, находящегося в их частице (образование альдегида и кислоты), а для вторичных алкоголей — одна степень такого же окисления (образование кетона). Руководясь этими данными, естественно было ожидать, что третичные алкоголи окажутся вовсе неспособными окисляться без распадения частицы, и действительно опыт вполне подтвердил такое заключение.

Окисляющим реагентом служил двухромокислый калий (3 ч.) с серной кислотой (1 ч.) и водой. При употреблении этой последней в количестве 2 ч., окисление третичного псевдобутильного алкоголя начиналось уже при нагревании, недоходящем до кипения, и шло довольно энергично. При употреблении 6 ч. воды на то же количество окисляющей смеси, реакция была менее сильна, но продукты ее были те же, как и в первом случае. Опыт производился в колбе, снабженной обратно поставленным либиховским холодильником. После часового нагревания смесь подвергалась перегонке, причем сначала переходило немного эфирной жидкости, а потом — кислый водный раствор,

обладающий явственным запахом уксусной кислоты. Тримэфил-карбинол, употреблявшийся для реакции, был предварительно очищаем раствором двусернистокислого натрия. Во все время реакции, а в особенности при начале, из верхнего конца холодильника отделялось немного углекислоты и горючего газа, поглощаемого бромом. Газ этот — бутилен и, вероятно, представляет видоизменение, обладающее строением $C\begin{cases}CH_2\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ [21].

Состав его узнан был приблизительными эвдиометрическими пробами и определениями брома в тяжелом маслообразном продукте, который он дает с этим галоидом. Малое количество эфирной жидкости [22], переходящей при перегонке, после окисления, состояло из неразрушенного тримэфил-карбинола с примесью обыкновенного ацетона, что доказывалось запахом, точкой кипения и получением кристаллов с двусернистокислым натрием. Находился ли этот ацетон примешанным к тримэфил-карбинолу, несмотря на его очищение, или образовался во время окисления, — я не мог решить; но ничтожность происходящих количеств углекислоты, бутилена и ацетона, в сравнении с значительным количеством кислот, во всяком случае ручается за то, что все три первые тела были продуктами побочных реакций.

Водная кислая жидкость, нейтрализованная углекислым натром и сгущенная выпариванием, подвергаема была, после прибавления к ней азотной кислоты до слабо-кислой реакции, осаждению раствором азотнокислого серебра, и полученная серебряная соль, прямо или после кристаллизовки, служила для анализов. При нагревании с водой бóльшая часть полученных обращиков серебряных солей чернела довольно сильно, так что присутствие в них небольшого количества муравейнокислого серебра должно быть сочтено вероятным. Из концентрированных горячих растворов соль выкристаллизовывалась в мелких игольчатых, неблестящих кристаллах, которые, уже судя по наружности, не могли быть чистым уксуснокислым

серебром. Сожигания и определения серебра, сделанные с различными обращиками соли от различных опытов, действительно показали, что все соли эти постоянно заключали уксуснокислое и пропионокислое серебро, хотя относительное количество того и другого изменялось несколько, смотря по условиям опыта.

1) 0,1949 гр. неперекристаллизованной соли дали 0,1210 гр. углекислоты, 0,0420 гр. воды и 0,1210 гр. серебра.

2) 0,1262 гр. перекристаллизованной соли дали 0,0805 гр. углекислоты, 0,0285 гр. воды и 0,0790 гр. серебра.

3) 0,0987 гр. кристаллизованной соли другого приготовления дали 0,0621 гр. серебра.

4) 0,1705 гр. некристаллизованной соли нового приготовления, полученной при несколько более продолжительном действии окисляющей смеси, дали 0,1092 гр. серебра.

Числа эти соответствуют следующему процентному содержанию:

1.	2.	3.	4.	Вычислено для $C_{2^1/_2}H_4AgO_2$ [23]
C = 16,93	17,43	»	»	17,24
H = 2,41	2,53	»	»	2,30
Ag = 62,08	62,59	62,81	64,04	62,64

Окисление двух изомерных третичных псевдогексильных алкоголей ведено было точно так же, как и окисление тримэфилкарбинола, но только, для каждого из них, взято было 4 ч. воды на 3 ч. двухромокислого калия и 1 ч. серной кислоты. Ход реакции для обоих изомеров был один и тот же. Во время окисления отделялось немного углекислоты и образовалось некоторое количество летучей жидкости, которая перешла при перегонке около 60°—70° и обладала способностью соединяться с бромом. Вероятно, это был гексилен. Кроме его и остатков неразрушившегося алкоголя, присутствия других эфирных жидкостей, по окончании окисления, не замечено. Водные дестилляты, содержавшие значительное количество кислоты,

были насыщены [углекислым] натром, сгущены и осаждены азотнокислым серебром фракционированно, каждый — тремя порциями. Все 6 порций серебряной соли, полученные таким образом, при растворении в горячей воде, почти не чернели и, следовательно, не заключали муравейнокислого серебра. Наружный вид перекристаллизованных порций соли, полученной из одного и того же алкоголя, был совершенно одинаков, но все порции, полученные из мэфил-диэфил-карбинола, резко отличались, по наружному виду кристаллов, от порций, приготовленных из пропил-димэфил-карбинола. Соль первого происхождения кристаллизовалась в длинных, плоских, рыхлых и блестящих иголках, — словом, обладала вполне характеристичной наружностью уксуснокислого серебра, а все три порции соли из пропил-димэфил-карбинола кристаллизовались в коротких, совершенно матовых иголочках, соединенных в пучки, похожие на мох. Анализы подтвердили это различие: три порции соли из мэфил-диэфил-карбинола все оказались тожественными, — содержащими около 64 проц. серебра, и, перекристаллизованные, дали, при сожигании, числа, вполне отвечающие уксуснокислому серебру; что же касается соли из пропил-димэфил-карбинола, то первый осадок ее приближался, по содержанию серебра, к пропионокислому серебру, средний — содержал, почти поровну, серебро пропионокислое и уксуснокислое, а третий — стоял ближе к уксуснокислому серебру, но все еще содержал и пропионокислое серебро.

1) 0,3493 гр. перекристаллизованной соли из мэфил-диэфил-карбинола дали: углекислоты 0,1827 гр., воды 0,0583 гр.; 0,1970 гр. той же соли оставили серебра 0,1275 гр.

2) 0,2455 гр. 1-го неперекристаллизованного осадка соли из пропил-димэфил-карбинола дали 0,1512 гр. серебра.

3) 0,0910 гр. перекристаллизованного 3-го осадка (последней фракции) соли из пропил-димэфил-карбинола дали: углекислоты 0,0513 гр., воды 0,0175 гр. и серебра 0,0575 гр.

4) 0,3498 гр. неперекристаллизованной средней фракции соли из пропил-димэфил-карбинола оставили при прокаливании 0,2172 гр. серебра.

Числа эти отвечают следующему процентному содержанию:

				Вычислено		
1	2	3	4	для $C_2H_3AgO_2$	для $C_{2^1/_2}H_4AgO_2$	для $C_3H_5AgO_2$
C = 14,26	»	15,37	»	14,37	17,24	19,89
H = 1,88	»	2,13	»	1,80	2,30	2,76
Ag = 64,72	61,59	63,18	62,09	64,67	62,64	60,34

Итак, изомерия двух, полученных мною, третичных алкоголей, чрезвычайно близких по своим наружным свойствам, ясно выражается в продуктах окисления: мэфил-диэфил-карбинол дает только уксусную кислоту, а пропил-димэфил-карбинол производит, подобно тримэфил-карбинолу, уксусную и пропионовую кислоты. Эта одинаковость продуктов окисления у двух третичных алкоголей, значительно различающихся по величине частицы, и различие продуктов окисления у двух изомерных третичных алкоголей кажутся мне особенно интересными. Между натурой третичного алкоголя, подвергающегося окислению, и натурой происходящих из него кислот, очевидно существует определенное отношение, но число найденных мною фактов еще слишком ограниченно, чтобы пытаться обобщать их. Вероятно даже, не только натура, но и относительные количества образующихся кислот находятся в правильной зависимости от натуры производящего их третичного алкоголя. К сожалению, способность летучих жирных кислот переходить при окислении в низшие свои гомологи едва ли дозволит произвести здесь количественные опыты.

12

О ПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЭФИЛКАРБИНОЛА (ТРЕТИЧНОГО БУТИЛЬНОГО ПСЕЙДОАЛКОГОЛЯ). ИЗОМЕРИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРЕДЕЛЬНЫХ C_4H_{10} И БУТИЛЕНОВ C_4H_8. ИЗОБУТИЛЬНЫЙ АЛКОГОЛЬ (ПЕРВИЧНЫЙ ПСЕЙДОБУТИЛЬНЫЙ АЛКОГОЛЬ, ПСЕЙДОПРОПИЛКАРБИНОЛ)[1]

Ученые записки Казанского университета, 1867, *3*,
приложение, 28—53

Руководясь принципом химического строения, можно было предвидеть возможность получения из тримэфилкарбинола особых видоизменений углеводорода C_4H_{10} и бутилена C_4H_8. Теория оправдалась здесь вполне опытами, которые я произвел и которых результаты ныне излагаю. Для опытов этих мне пришлось приготовить значительное количество тримэфилкарбинола и получить из него соответствующий иодангидрид и уксуснокислый эфир. Описание этого приготовления и двух упомянутых веществ я помещаю здесь прежде всего.

Для получения цинкмэфила я вношу в большой цилиндрический дигестор[2] из кованого железа, сразу, килограмм иодистого мэфила и столько зерненого и разъеденного цинка, что уровень иодистого мэфила остается сантиметров на 8 ниже уровня цинка. Дигестор имеет такую вместимость, что наполнен смесью немного выше чем до половины. После суточного нагревания в особом снаряде, паром кипящей воды, дигестор подвергается охлаждению снегом, и газы, в нем образовавшиеся, выпускаются осторожным поднятием винта. Нового нагревания в продолжение 4—5 суток бывает обыкновенно достаточно для совершенного окончания реакции. Цинкмэфил затем отго-

няется в тарированную (вместе с пробкой) * колбу, наполненную сухой углекислотой. Колба должна быть такой величины, чтобы все количество цинкмэфила образовало на ее дне слой не толще одного центиметра. Значительный объем колбы составляет существенное условие для успешного хода реакции цинкмэфила с хлористым ацетилом. Реакция эта сопровождается значительным отделением теплоты и требует весьма быстрого охлаждения; иначе, при излишнем возвышении температуры, образуется много бурой густой массы, и может дойти даже до совершенного разложения части вещества. По окончании перегонки, колба с цинкмэфилом закрывается своей пробкой и взвешивается. В одну операцию удается получить около 250 грамм цинкмэфила (т. е. почти $^3/_4$ теоретического количества), на которые приходится употребить около 100 гр. хлористого ацетила. После взвешивания, пробка сменяется на другую, сквозь которую проходят две трубки — одна широкая, соединенная каучуком с снарядом, отделяющим сухую углекислоту, другая,— принадлежащая снаряду, который служит для медленного приливания хлористого ацетила. Этот последний снаряд состоит из шарообразной трубчатой воронки, снабженной краном. В нижней части воронки, над краном, помещается тугая амиантовая[3] пробка, замедляющая приток даже и в том случае, если бы кран на мгновение был открыт слишком много. Верхнее отверстие воронки затыкается пробкой, сквозь которую проходит тонкая стеклянная трубка. Трубка, идущая от крана, имеет центиметров 5 длины и тонко вытянута на конце. Она проходит сквозь пробку, закрывающую верхнее отверстие другой (цилиндрической) трубчатой воронки так, что вытянутый конец помещается внутри этой последней воронки и позволяет следить за скоростью падения капель. Трубка нижней

---

* Сквозь эту пробку, для большей безопасности, проходит дважды изогнутая, довольно широкая трубка, снабженная двумя шариками и содержащая в изгибе несколько капель ртути, которая служит предохранительным клапаном.

воронки проходит сквозь пробку колбы, и ее нижний конец, вытянутый в волосную трубочку, довольно глубоко погружен в цинкмэфил.

Опустив колбу в воду со снегом или толченым льдом и налив хлористого ацетила в воронку, открывают осторожно кран настолько, чтобы хлористый ацетил вытекал мелкими каплями, и капля за каплей следовала *не чаще*, как чрез полсекунды времени. Для большей безопасности и удобства пробку колбы хорошо привязывать шнурком. Колба с цинкмэфилом подвергается постоянно охлаждению и легкому сбалтыванию во все то время, пока продолжается приток хлористого ацетила. Легкий треск и шипение, сопровождающие смешивание обоих веществ, позволяют судить о том, свободно ли нижнее отверстие снаряда, служащего для приливания. По окончании реакции колба снова закрывается прежней пробкой с трубкой и оставляется в холодной воде на 2—3 суток, причем вся жидкость, имеющая обыкновенно (если реакция ведена удачно) слабо-желтоватый цвет, застывает в белую массу, состоящую из прозрачных кристаллов. После осторожной обработки массы водой и отгонки, к дестилляту надобно приливать воды до тех пор, пока происходящая от того мутность перестанет увеличиваться. При этом выделяется особое, нерастворимое в воде масло, всегда бывающее примешанным в небольшом количестве к сырому тримэфилкарбинолу. Осветлив жидкость отстаиванием и процеживанием чрез мокрую фильтру, выделяют тримэфилкарбинол поташем и очищают его далее, как уже прежде [4] мною было описано *. В одну операцию получается около 70—80 грамм тримэфилкарбинола. Необходимо еще заметить, что настаивая тримэфилкарбинол дня три на мелкоистолченном плавленом хлористом кальции, можно довести его до степени сухости более значительной, чем посредством обработки поташем. Повидимому, хлористый кальций дает с тримэфилкарбинолом рыхлое соединение: смесь обоих веществ скоро приобретает

* Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1864*, 130; Bull. Soc. chim., 1866, (N. S.), *1*, 17.

густой кашицеобразный вид, но при нагревании в водяной бане тримэфилкарбинол легко отгоняется и обыкновенно тотчас кристаллизуется в охлажденном приемнике, оставаясь способным сохранять частью это твердое состояние даже и при температуре выше 0°.—Из довольно значительной массы тримэфилкарбинола, при сохранении в прохладной комнате, однажды образовались таким образом довольно правильные прозрачные кристаллы, имевшие более центиметра в длину и представлявшие, повидимому, комбинацию основной ромбической призмы ∞P с основным пинакоидом oP и брахипинакоидом $\infty \breve{P} \infty$ *.

Иодистый третичный бутил (*иодистый тримэфилкарбинил*) $C_4H_9J = C(CH_3)_3J$ образуется весьма быстро и легко, при насыщении тримэфилкарбинола иодоводородом или при сбалтывании тримэфилкарбинола с весьма концентрированной иодоводородной кислотой. В этом последнем случае, тримэфилкарбинол сначала растворяется, а потом тотчас происходит слабое разогревание смеси, и она разделяется на два слоя, но при этом часть алкоголя остается обыкновенно в растворе непревращенною, а потому во всяком случае хорошо пропускать в жидкость иодоводород до тех пор, пока она начнет сильно дымиться. Сильного разгорячения во всех случаях надо избегать, потому что вследствие его иодангидрид [5], в присутствии иодоводородной кислоты, легко распадается, производя бутилен**. Обесцвеченный едким кали или сернистокислой щелочью, промытый водой и высушенный хлористым кальцием, иодангидрид получается в чистом состоянии. Он представляет тяжелую жидкость, нерастворимую в воде и обладающую особым запахом, несколько сходным с запахом нефти. Иодистый третичный бутил кипит около 98°—99°, но при этом отчасти

* Этим приблизительным определением я обязан г. доценту минералогии барону фон-Розен.

** Замечательная легкость, с которой тримэфилкарбинол превращается в иодангидрид, дала мне однажды возможность удобно отделить тримэфилкарбинол от случайно примешавшегося к нему значительного избытка эфильного алкоголя.

разлагается; определение иода в перегнанном веществе постоянно давало цифры меньше требуемых теорией, по 0,5475 гр. неперегнанного вещества, при нагревании с раствором азотнокислого серебра в запаянной трубке, дали иодистого серебра 0,7020 гр. — что отвечает 69,29% иода, между тем как формула C_4H_9J требует 69,02%.

Иодистый третичный бутил весьма легко отдает свой иод и обнаруживает значительное стремление к распадению на описанный ниже бутилен и иодоводород. Раствор едкого кали в крепком алкоголе разлагает его легко и быстро: преимущественно — в этом последнем направлении. Раствор едкого кали в весьма слабом алкоголе дает, напротив, много тримэфилкарбинола и мало бутилена; так же, хотя медленнее, действует и водный щелок едкого кали. На сухую окись серебра иодангидрид действует почти со взрывом, а при сбалтывании с окисью серебра и водою немедленно превращается в тримэфилкарбинол, производя в то же время и некоторое количество бутилена. Легкое и постоянное образование этого углеводорода, как побочного продукта, при двойных разложениях иодистого третичного бутила и описанное ниже превращение бутилена обратно в иодангидрид — делает тримэфилкарбинол близко аналогичным с так называемыми гидратами амилена, бутилена, представляющими вторичные алкоголи.

Уксуснокислый третичный бутил получается легко смешиванием, понемногу, иодангидрида с уксуснокислым серебром, смоченным предварительно, для умерения реакции, крепкой уксусной кислотой. Действие обнаруживается немедленно, сопровождаясь нагреванием и выделением некоторого количества бутилена. По окончании действия, смесь подвергают перегонке. К полученному дестилляту, заключающему уксуснокислое соединение и уксусную кислоту, прибавляется немного уксуснокислого серебра, и затем отгоняется от него часть, приблизительно равная по объему употребленному иодангидриду. Этот последний дестиллят, при смешивании с водой, выделяет уксуснокислый третичный бутил в виде легкого слоя.

Промытое раствором соды и высушенное хлористым кальцием, вещество представляет бесцветное масло, растворимое в значительном количестве воды и обладающее ароматическим запахом, отзывающимся уксусом и мятой. При перегонке главная часть его перешла около 96°. Фракция, собранная между 93° — 98°, дала, при анализе, следующие результаты:

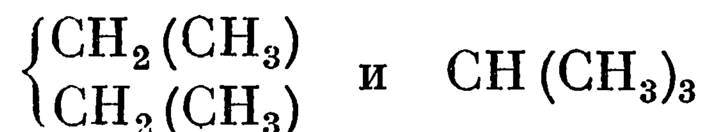
0,1932 гр. вещества произвели 0,4362 гр. углекислоты и 0,1835 гр. воды, чему отвечает следующее процентное содержание:

Опыт	Теория для формулы $C_6H_{12}O_2$
C = 61,59	62,06
H = 10,55	10,34

При нагревании в запаянной трубке с крепкой баритовой водой, в водяной бане, уксуснокислый третичный бутил медленно разлагается, производя уксуснокислый барий и тримэфилкарбинол, легко узнаваемый по запаху и по кристаллизации.

Опыт приготовления уксуснокислого третичного бутила действием хлористого ацетила на тримэфилкарбинол не был удачен, вследствие одновременного образования хлористого тримэфилкарбинола. Образование это объясняется легкостью, с которой тримэфилкарбинол дает вообще свои галоидангидриды.

Формуле предельного углеводорода C_4H_{10} отвечают, два теоретически-возможных случая химического строения:



$$\begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{cases} \quad \text{и} \quad CH(CH_3)_3$$

Случаи эти можно найти, употребляя искусственный прием: представляя углеводород C_4H_{10} происшедшим чрез замещение большего или меньшего количества паев водорода в болотном

газе (формене) радикалами низших предельных алкоголей. Таким образом получим:

1.	2.	3.
пропилированный формен	эфило-мэфилированный формен	трехмэфилированный формен
$CH_3\,(C_3H_7)$	$CH_2\,(CH_3)\,(C_2H_5)$	$CH\,(CH_3)_3$

Так как известны два радикала C_3H_7 — *пропил* и *псейдопропил*, то первой из этих формул будут отвечать два случая замещения, и если руководиться одним схематическим писанием формул замещения, опуская из виду выражаемое ими химическое строение частиц, то пришлось бы заключить о возможности существования четырех изомерных углеводородов состава C_4H_{10}. Но, представляя далее каждый из замещающих алкогольных радикалов, как происшедший в свой черед замещением,— можно выразить четыре упомянутых случая замещения следующими формулами:

1) пропилированный формен	2) псейдопропилированный формен	3) мэфило-эфилированный формен	4) трехмэфилированный формен
$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,[CH_2\,(CH_3)]\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$	$CH_2\left\{\begin{matrix}CH_2(CH_3)\\CH_3\end{matrix}\right.$	$CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$

Теперь, обращая внимание на порядок химической связи между отдельными паями угля и водорода — на химическое строение частиц — не трудно убедиться, что формулы 1 и 3 выражают одно и то же строение и формулы 2 и 4 также тожественны между собою.—Число изомеров для формулы C_4H_{10} сводится таким образом к тем двум, которые указаны выше и о которых уже давно было говорено мною печатно*.

* См. Z. f. Ch., *1864*, 529[6]; Bull. Soc. chim., 1866 (N. S), *5*, 27[7] и также — *Введ. к полн. изуч. орг. химии*, стр. 151.

Там же приведены мною и теоретически-возможные случаи строения углеводорода C_5H_{12}. Один из этих последних случаев—$C(CH_3)_4$— вполне аналогичен строению углеводорода $C_7H_{16}= C(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, который получен недавно Фриделем и Ладенбургом (C. r., 1866, *63*, 1083). Само собою

Одно из этих двух веществ — $\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{matrix}\right.$ давно известно; это — *диэфил* (эфил Франкланда). Опыты Шёйена* показали, что диэфил вполне заслуживает и название водородистого бутила (нормального), так как от него можно перейти к нормальному бутильному алкоголю, дающему при окислении обыкновенную бутириновую кислоту; получения другого

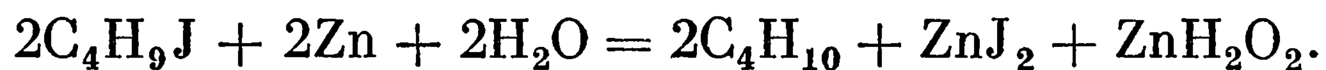
разумеется, что раз пришедши к формуле $C(CH_3)_4$, нельзя было не предвидеть формулы $C(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, но Фридель и Ладенбург, повидимому, опустили из виду, что соображения, сходные с высказываемыми ими, уже выражены мною гораздо прежде.— Вообще, в последние годы, в химической литературе нередко встречались соображения, не сопровождавшиеся ссылкой, а между тем совершенно сходные с некоторыми из тех, которые уже были мною выражены печатно. Две формулы строения углеводорода C_4H_{10}, тожественные с моими, помещены, например, Г. Л. Буффом в его недавно вышедшей книге (Grundlehren etc)[8], в которой проводится принцип химического строения. Г. Л. Буфф ссылается (в предисловии) на тех химиков, трудами которых он пользовался, но ничего не говорит о моих воззрениях. Г. Л. Буфф думает, что принцип, которому он следует ныне, выражен им еще в 1858 году, но внимательному читателю не трудно убедиться, что в то время формулами своими Г. Л. Буфф[9] не думал представить химической связи между *всеми* отдельными элементарными паями в частице.— Недавно также Лотар Мейер выразил (Ann., 1866, *139*, 286), по поводу свободного сродства и изомерии соединений группы $(C_2H_3)'''$, мысли, одинаковые с высказанными мною ранее (Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 634)[10]. Далее Либен в последнее время (Ann., 1867, *141*, 236) пришел к тем же соображениям относительно формул строения бутильных алкоголей, которые давно даны мною (Z. f. Ch., *1864*, 393)[11]: сравни также Bull. Soc. chim., 1866, (N. S.), *5*, 34)[12].

Суждение о способе химической связи всех паев в частице (принцип химического строения) делается ныне господствующей основой теоретических воззрений в химии, а на необходимость его я указал уже в 1861 г. (см. Z. f. Ch., *1861*, 549 и Jahresber., *1861*, 333)[13] и считаю себя вправе утверждать, что мне принадлежит значительная доля первенства в полном и последовательном приложении этого принципа. Подробное знакомство с моими статьями, написанными с 1861 г., может, *как я думаю, доказать основательность* этого заявления.

* Ann., 1864, *130*, 233.

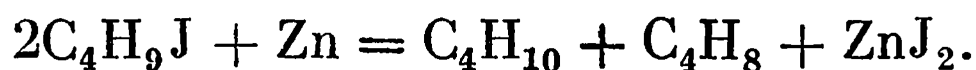
углеводорода (*тримэфил-формена*) должно было ожидать при замещении водородом водяного остатка в тримэфилкарбиноле.

Тримэфил-формен мне удалось образовать, действуя на иодангидрид тримэфилкарбинола зерненым цинком в присутствии воды. Иодангидрид надобно приливать понемногу и давать реакции каждый раз доходить почти до конца. Чрез несколько минут после приливания — а при нагревании скорее — реакция начинается сама собою и сопровождается заметным отделением тепла. Иногда действие бывает так сильно, что становится полезным подвергать колбу охлаждению. На поверхности цинковых зерен появляются сначала маленькие пузырьки; потом они вырастают, и наконец начинается быстрое отделение газа. Гидратной окиси цинка образуется при этом весьма мало, и следовательно небольшая только часть иодангидрида превращается согласно уравнению:



$$2C_4H_9J + 2Zn + 2H_2O = 2C_4H_{10} + ZnJ_2 + ZnH_2O_2.$$

В самом деле, около половины получаемого газа жадно поглощается бромом и представляет, как я убедился опытом, видоизменение бутилена, описанное ниже. Согласно этому, главное превращение, имеющее здесь место, будет:



$$2C_4H_9J + Zn = C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2.$$

На поверхность водной жидкости в колбе, где происходит реакция, всплывает обыкновенно немного масла, имеющего способность соединяться с бромом и представляющего без сомнения продукты полимеризирования бутилена.

Газообразная смесь, обработанная бромом, а потом, для удаления брома,— едким кали, представляет бесцветный газ с особым запахом, способный гореть ярким, несколько коптящим пламенем. Эвдиометрический анализ показал, что состав его отвечает формуле C_4H_{10}.—Вполне свободным от воздуха газ, разумеется, не мог быть, так как очищение его требовало повторенных обработок над водою.

		Объем газа в сухом состоянии, при 0° и под 1^m давления	
		1	2
газа	=	20,4	17,4
газа с кислородом	=	429,4	440,2
после взрыва	=	361,7	381,4
после поглощения углекислоты	=	283,5	315,4

Что дает на 1 об. взятого газа:

		1	2	Теория для C_4H_{10}
убыли от взрыва	=	3,3	3,4	3,5
углекислоты	=	3,8	3,8	4,0

Для сравнения полученного углеводорода с диэфилом, этот последний приготовлен был по способу Шёйена. Эвдиометрический анализ диэфила дал следующие результаты:

		Объем газа в сухом состоянии, при 0° и под 1^m давления	
		1	2
газа	=	13,9	14,3
газа с кислородом	=	341,8	382,3
после взрыва	=	292,8	333,9
после поглощения углекислоты	=	238,5	280,1

т. е. на 1 об. газа:

		1	2
убыли от взрыва	=	3,5	3,3
углекислоты	=	3,9	3,7

Изомерия обоих газов — тримэфилформена и диэфила — обнаружилась уже совершенно явственно из различной способности их сгущаться в жидкое состояние, под давлением или при охлаждении. Сравнительные опыты сгущения произведены были над сухими газами и, по возможности, свободным

от примеси. Для этих опытов, как и для анализа, газы были оставляемы на продолжительное время в прикосновении с угольным шариком, напитанным крепкой серной кислотой. Сгущение производилось над ртутью в пьезометре Эрстеда, при постоянной температуре 17,5°—18,0°.

	Давление в атмосферах				
	около $2^1/_4$	около $2^1/_2$	около 3	около $3^1/_2$	около 4
Тримэфилформен	не сгущается	не сгущается	появляется жидкость	много жидкости	газа осталось мало
Диэфил	появляется жидкость	много жидкости	газа осталось мало	осталось газа еще меньше	почти полное сгущение

Опыт этот был повторяем также в прикосновении газов с сухим едким кали или с кусочками угля, напитанными крепкой серной кислотой. Результат был всегда один и тот же: диэфил постоянно сгущался значительно легче тримэфилформена.

При сгущении охлаждением обнаружилось между тримэфилформеном и диэфилом различие не менее резкое. Опыт такого сгущения сделан был с сухими, по возможности чистыми газами, над ртутью. Эпруветта[14], заключающая газ, находилась в цилиндре со ртутью и плавала в ней вертикально; верхняя часть цилиндра была наполнена винным спиртом, окружавшим всю часть эпруветты, содержавшую газ; в спирт погружался термометр.

Оказалось, что при высоте барометра (редуцир. к 0°) в 747,0 мм тримэфилформен начинал сгущаться в жидкость около —17°. Результат этот не мог не показаться сначала странным, так как, с одной стороны, при сгущении давлением диэфил сгущался гораздо легче тримэфилформена, а с другой — имелось в виду показание Франкланда, что диэфил требует для превращения в жидкость охлаждение ниже —20°. Сравнительный

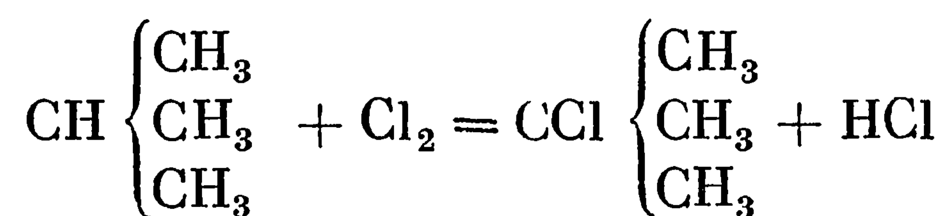
опыт разрешил недоумение и обнаружил ошибочность показания Франкланда: при высоте барометра (редуц. к 0°) в 765 мм диэфил начал сгущаться при +1° и совершенно превратился в жидкость при —2°, а тримэфилформен начал сгущаться при —15° и сделался весь жидким около —20°. Опыт был затем повторен в прикосновении сгущающихся газов с каплей серной кислоты, и результат остался тот же. Ошибка Франкланда объясняется, может быть, до некоторой степени тем, что при опыте сгущения холодом он пропускал сквозь охлажденные трубки диэфил нечистый, смешанный с другими газами, и превращения в жидкость не произошло, а температура сгущения была Франкландом найдена не опытом, но вычислением, основанным на сгущении давлением (см. Ann., 1849, *71*, 171).Таким образом не осталось никакого сомнения относительно изомерии между диэфилом и тримэфилформеном, и оказалось, что здесь (как, повидимому, и вообще) те частицы, которые можно рассматривать как заключающие более простые алкогольные радикалы $(C_nH_{2n+1})'$, отличаются большей летучестью: вторичный бутильный алкоголь (бутиленгидрат де Люиня) летучее бутильного алкоголя брожения, а тримэфилкарбинол летучее их обоих; вторичный пропильный алкоголь летучее нормального; амиленгидрат[15] летучее амильного алкоголя; изобутириновая кислота летучее бутириновой и проч.

Особенный интерес представляло изучение химического содержания[16] обоих изомерных углеводородов. Имея в виду опыты Шёйена, упомянутые выше, я подверг газы обромлению и охлорению. Опыты обромления того и другого углеводорода не повели к определенным результатам. Тримэфилформен подвергался действию брома (при дневном свете) несколько быстрее, чем диэфил, но из обоих газов получалось масло, весьма сходное по наружным свойствам — тяжелое, труднолетучее и представлявшее значительной частью продукты высшего обромления. В самом деле, для опыта брались частичные количества брома и газов, а между тем значительная часть последних оставалась без изменения. Существенное различие

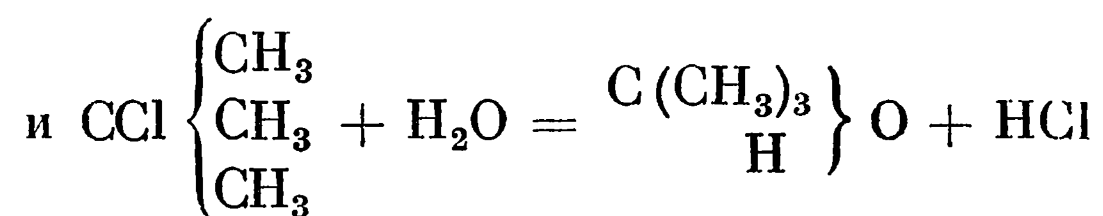
химического содержания обоих углеводородов обнаружилось вполне при их охлорении. Для этой цели — и для того, чтобы получить более однохлоренных продуктов — на 10 об. углеводорода взято было 9 об. хлора. Смешение производилось в склянках белого стекла, в отсутствии света, и потом готовые смеси выставлялись на дневной свет. Реакция происходила в течение немногих часов, и в обеих склянках образовалась маслообразная жидкость и соляная кислота. Масло заключало однако много продуктов высшего замещения. Определение хлора в сырых продуктах охлорения обоих углеводородов показало, что содержание в них галоида приблизительно одинаково и превышает несколько даже то, которое отвечало бы формуле $C_4H_8Cl_2$. При отгонке из водяной бани высушенный охлоренный продукт, полученный из тримэфилформена, дал некоторое количество дестиллята, который был *легче* воды; из продукта охлорения диэфила, при тех же условиях, получилось дестиллята меньше, и он был *тяжелее* воды. При суточном нагревании сырого продукта охлорения тримэфилформена с водою до 100° в запаянной трубке произошло заметное растворение масла. Водная жидкость содержала свободную соляную кислоту и тримэфилкарбинол (см. ниже заметку о действии воды на хлорангидриды алкоголей)[17], который, отгоняя часть жидкости и насыщая дестиллят поташем, легко удалось выделить и узнать по виду, запаху и характеристичной способности застывать в кристаллы. При таком же нагревании с водою, из продукта охлорения диэфила, не удалось получить заметного количества алкогольного вещества. Для поверки этого последнего результата, довольно значительное количество диэфила было подвергнуто охлорению так, что диэфил и хлор оба пропускались, при ярком дневном свете, в тубулятную колбу[18] белого стекла, погруженную горлом в воду. Приток газов регулировался так, чтоб не было избытка хлора. Сырой маслообразный продукт был получен этим способом в довольно значительном количестве. Более летучая часть его, собранная при перегонке до 105°, была тяжелее воды; количество ее, по

крайней мере, раз в 8 превышало количество того сырого продукта, который был приготовлен из тримэфилформена и с водою дал тримэфилкарбинол. Разумеется, что в этой более летучей части должен был заключаться весь однохлоренный продукт, на счет которого могло иметь место образование алкоголя, и несмотря на то, растворение, происшедшее при нагревании ее с водою, было весьма незначительно, а количество масла, выделенного из водного раствора при отгонке и обработке поташем и представлявшего, вероятно, алкоголь, — так ничтожно, что совершенно не допускало ближайшего определения его натуры. Масло это даже и при охлаждении смесью снега с солью не застывало в кристаллы.

Итак, при охлорении тримэфилформена действию хлора подвергается тот пай водорода, который соединен с углем, связанным с остальными тремя паями углерода, т. е. пай водорода, соединенный с углем, наименее гидрогенезированным:

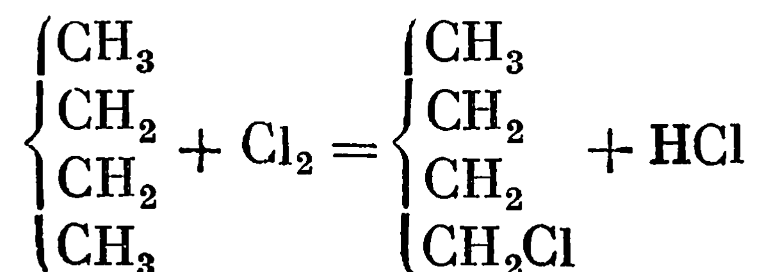


$$CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + HCl$$



$$\text{и } CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = \left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O + HCl$$

При охлорении диэфила, судя по опытам Шёйена, хлор становится, напротив, на место пая водорода в одной из групп CH_3, т. е. на место водорода, связанного с углем, наиболее гидрогенизированным:

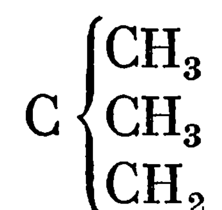


$$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2Cl\end{cases} + HCl$$

и, согласно тому, двойные разложения охлоренного продукта ведут к получению нормального бутильного алкоголя $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ \left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$

Что два углеводорода C_4H_{10} действительно не тожественны, а только изомерны между собою — в этом теперь нельзя сомневаться. Они представляют первый случай, в котором изомерия предельных углеводородов объяснена, химическое строение частиц вполне известно и *который заранее был предвиден* теорией *.

Мною уже было высказано прежде **, что видоизменение бутилена, получаемое из тримэфилкарбинола, должно иметь строение, выражаемое формулой:



Опыты, описываемые ниже, не оставляют никакого сомнения на счет верности такого предположения и показывают, что бутилен этот совершенно отличен от своих изомеров — бутилена, образующегося при сухой перегонке жирных масел (дитетрила Фарадея)[21], и бутилена, полученного де Люинем[22]. Два последних бутилена, быть может, также не тожественны, а только изомерны между собой, и этой изомерией объяснялось бы различие, которое, повидимому, существует между темпе-

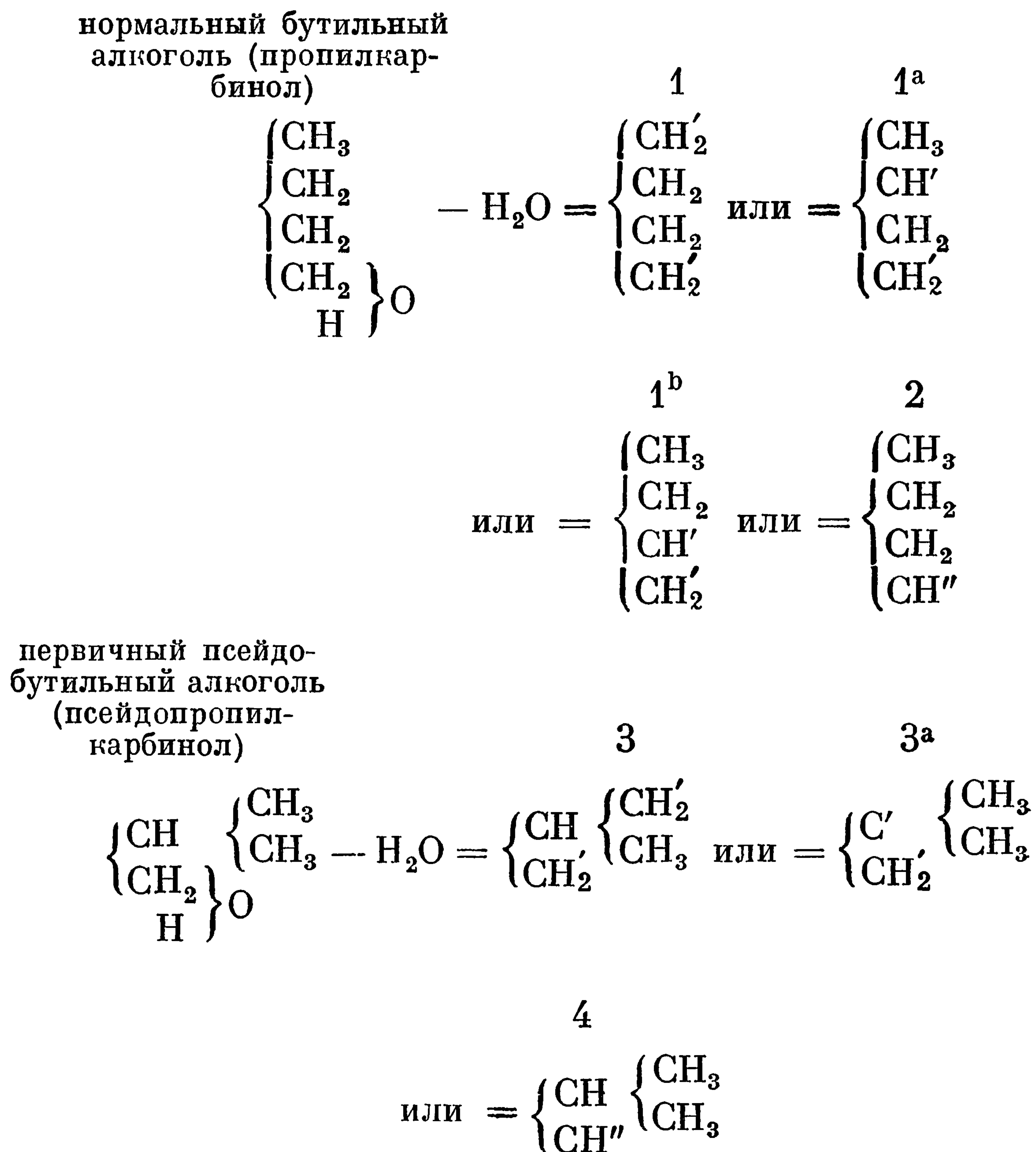
---

* Второй случай определенного, заранее известного строения предельного углеводорода представляет упомянутый выше углеводород C_7H_{16} Фриделя и Ладенбурга. Он получен позже тримэфилформена, о котором заявлено мною печатно еще прошлым летом (см. «Введение», стр. 611, § 289) [19].

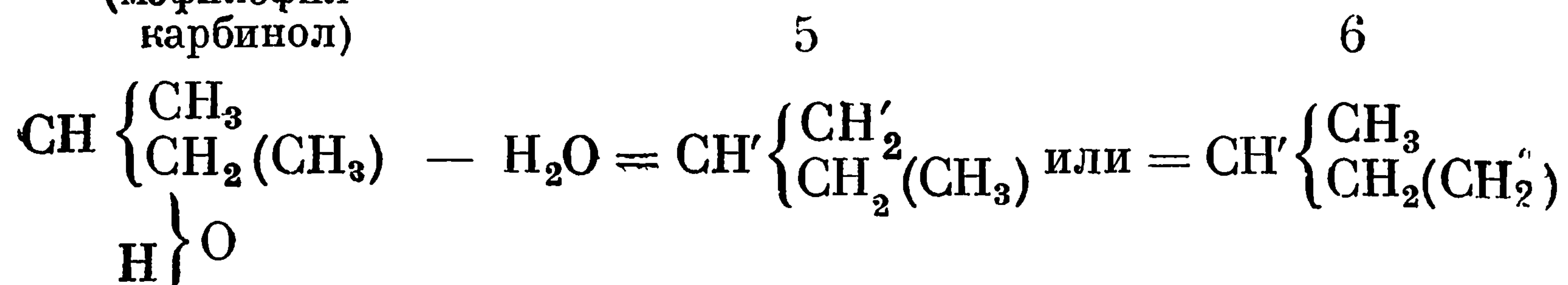
** Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1864*, вып. 1, 142; Bull. Soc. chim., 1866, (N. S.), *5*, 30 [20].

ратурами их сгущения. Опыты должны разъяснить ближе эти отношения и указать натуру бутиленов других происхождений. Один из них — тот, который образуется, по наблюдениям Кольбе[23], при электролизе валерианокислого калия — я намерен подвергнуть исследованию в непродолжительном времени.

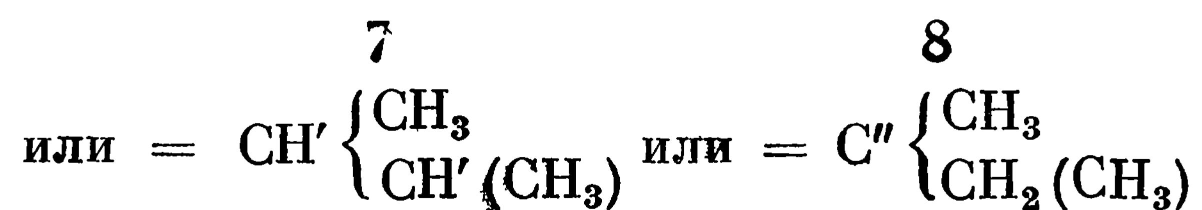
Теоретически-возможные случаи строения частицы C_4H_8 легко найти, взявши за исходную точку формулу четырех изомерных видоизменений бутильного алкоголя и производя от них бутилены отделением воды:



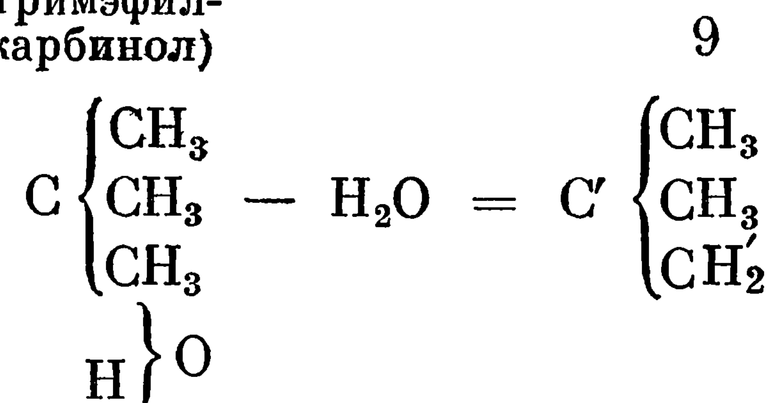
вторичный бутильный алкоголь (мэфилэфилкарбинол) 5 6



7 8



третичный бутильный алкоголь (тримэфилкарбинол) 9



Рассматривая строение, выражаемое двенадцатью приведенными формулами, найдем, что случаи 1^a и 6 тожественны между собою, что случай 1^b тожествен с 5-м, а случай 3^a тожествен с 9-м. Число различных случаев строения частицы C_4H_8 редуцируется таким образом к 9-ти теоретически-возможным, из которых иные быть может даже и неспособны существовать на деле.

Бутилен из тримэфилкарбинола. Тримэфилкарбинол, подобно некоторым вторичным алкоголям (амилен-гидрату, бутилен-гидрату), оказывает большое стремление к выделению бутилена. Бутилен этот добывается всего легче и весьма быстро из иодистого третичного бутила. Для этой цели иодистое соединение растворяют в крепком алкоголе и смешивают раствор

с избытком крепкого алкогольного щелока едкого кали. При малом нагревании смеси, тотчас начинается отделение газа, между тем как в жидкости оседает масса мелких кристаллов иодистого калия. Сначала реакция идет сама собою и бывает даже иногда так сильна, что ее приходится умерять, погружая колбу в холодную воду. Под конец нужно нагревать до кипения, чтобы выгнать весь газ. Газ проходит для очищения сквозь охлажденную склянку, содержащую несколько воды, и потом — сквозь ряд шариков, наполненных водою. В охлажденной склянке, на поверхности воды, собирается несколько маслообразной жидкости. Часть этой жидкости, кипящая ниже 70°, обладает способностью соединяться с бромом в тяжелое масло и представляет без сомнения полимеры бутилена; другая часть ее, не соединяющаяся с бромом, обладает особым ароматическим запахом, отзывающимся мятой, кипит приблизительно около 72° и представляет, вероятно, смешанный эфир третичного бутила и эфила $\left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. В самом деле, при действии на это последнее масло крепкой иодистоводородной кислоты, получилось тяжелое, жидкое иодистое соединение, одна часть которого перегонялась между 70° и 80° и обнаруживала запах иодистого эфила, между тем как остаток, имеющий более высокую точку кипения, обладал запахом иодистого третичного бутила.

Полученный описанным способом газ, очищенный и высушенный продолжительным прикосновением с шариком едкого кали, оказался при анализе довольно чистым бутиленом. Небольшая заключавшаяся в нем примесь состояла, вероятно, из воздуха и пара полимерных углеводородов.

		Объем в сухом состоянии при 0° и под 1^m давления
газа	=	12,7
газа с кислородом	=	387,5
после взрыва	=	350,6
после поглощения углекислоты	=	297,9

Что составляет на 1 об. газа:

	Опыт	Теория для C_4H_8
убыли от взрыва	= 2,9	3,0
углекислоты . . .	= 4,1	4,0

Бутилен этот обладает неприятным запахом, близким к запаху светильного газа; сгорая, он дает сильно светящее, коптящее пламя; бром, крепкая серная кислота и дымящаяся иодоводородная кислота быстро поглощают его. При обыкновенной температуре (15°—18°) газ требует около 2—2½ атмосфер давления для сгущения в жидкость. Сгущенный охлаждением он кипит при —7°—8° под давлением (редуцир. к 0°) в 752,5 мм. Опыт этот был произведен так, что шарик термометра находился внутри снаряда, содержавшего бутилен над ртутью.

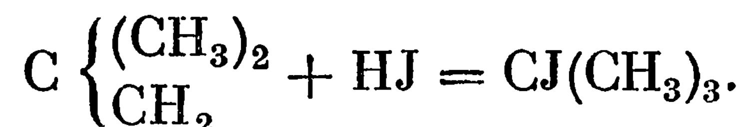
Различие точек кипения уже ручается за изомерию полученного мною бутилена и бутилена, происходящего из эритрита (который кипит, по опытам де Люиня, при +3°), но различие химического содержания доказывает эту изомерию еще полнее. Бутилен из тримэфилкарбинола, так же как и бутилен из эритрита, легко поглощаясь иодоводородной кислотой, оба образуют иодангидриды формулы C_4H_9J, но из последнего бутилена происходит иодангидрид вторичного бутильного алкоголя (бутиленгидрата), а иодангидрид, получаемый из первого бутилена, вполне тожествен с иодистым третичным бутилом, приготовляемым прямо из тримэфилкарбинола. При действии на этот, полученный из моего бутилена, иодангидрид влажной окиси серебра с водою произошел тримэфилкарбинол со всеми своими характеристичными признаками, а при действии уксуснокислого серебра с уксусной кислотой получился уксуснокислый третичный бутил, совершенно тожественный с описанным выше и нарочно приготовленным для сравнения.—Образование тримэфилкарбинола из бутилена, приготовленного мной, удается также помощью серной кислоты. Крепкая серная кислота, отделяя при поглощении много теплоты, превращает бутилен

в масло, имеющее высокую точку кипения, способное прямо соединяться с бромом и представляющее, конечно, полимеры высшего уплотнения; серная кислота, разведенная равным количеством воды, не поглощает бутилена почти вовсе, но в смеси 2-х объемов крепкой кислоты с 1 об. воды бутилен растворяется, почти не образуя масла, и из раствора, при разбавлении водой и перегонке, получается тримэфилкарбинол.— Наоборот, из тримэфилкарбинола можно, действуя серной кислотой, приготовить бутилен. Тримэфилкарбинол, при осторожном смешивании с крепкой серной кислотой, дает мутную жидкость, из которой, при нагревании, всплывает масло, заключающее, повидимому, полимеры значительного уплотнения. Серная кислота, разведенная равным объемом воды, действует почти так же, а кислота с 2 об. воды растворяет тримэфилкарбинол, не мутясь, и при нагревании отделяется бутилен *. Полимеры тоже происходят при этом и бывают, частью, легко летучи. Повидимому, чем сильнее полимеризирующее влияние, тем уплотненнее бывают происходящие полимеры. Тожество бутилена, приготовленного посредством серной кислоты, с бутиленом из иодангидрида было узнано по превращению иодоводородной кислотой в иодистый третичный бутил, из которого, окисью серебра, получился обратно тримэфилкарбинол. Этими же превращениями определена натура бутилена, происходящего, как было сказано выше, вместе с тримэфилформеном, при взаимнодействии иодистого третичного бутила, цинка и воды.

Происхождение описанного бутилена и его превращения подтверждают вышеприведенную формулу строения $C'\begin{cases}(CH_3)_2\\ CH_2'\end{cases}$ и указывают, что присоединение иодоводорода происходит так,

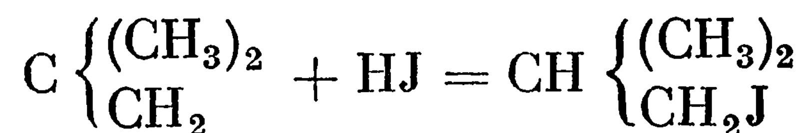
* Сернокислый раствор, полученный поглощением бутилена или смешиванием тримэфилкарбинола с серной кислотой, принимает всегда, при разведении водою и нагревании, довольно яркий красно-фиолетовый цвет. Окрашение это уничтожается щелочами и не возобновляется от кислот.

что галоид становится к углю, не соединенному с водородом:



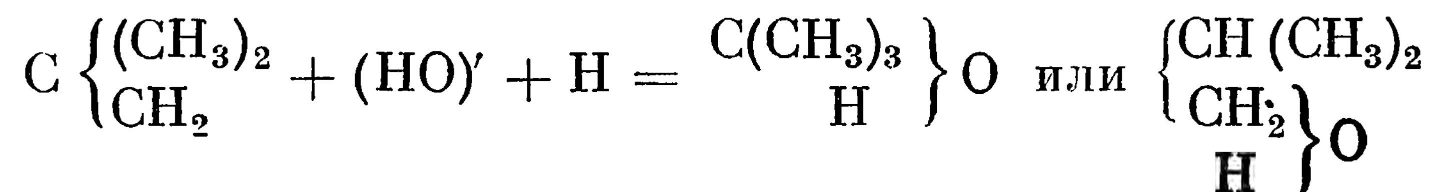
$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + HJ = CJ(CH_3)_3.$$

Вообще, при соединении углеводорода C_nH_{2n} с паем водорода и водяным остатком, естественно ожидать образования того самого алкоголя, из которого углеводород произошел. Такое превращение имеет место для эфилена и для бутилена де Люиня; сюда же принадлежат и описанные отношения бутилена, открытого мною, но есть, однако, пример, что из углеводорода получается алкоголь, не тожественный, а изомерный с первоначальным; таковы отношения обыкновенного амильного алкоголя, амилена и амиленгидрата. Приняв в соображение химическое строение частиц углеводородов, не трудно объяснять подобные факты и даже предвидеть натуру продуктов [24]. Так, например, при взгляде на формулу строения бутилена, мною полученного, становится очевидно, что если бы при действии иодоводорода галоид соединился с гидрогенизированным углем, то должен был бы произойти иодангидрид первичного псейдобутильного алкоголя (псейдопропил-карбинола),— того алкоголя, который при окислении, должен дать изобутириновые альдегид и кислоту:



$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + HJ = CH\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2J\end{cases}$$

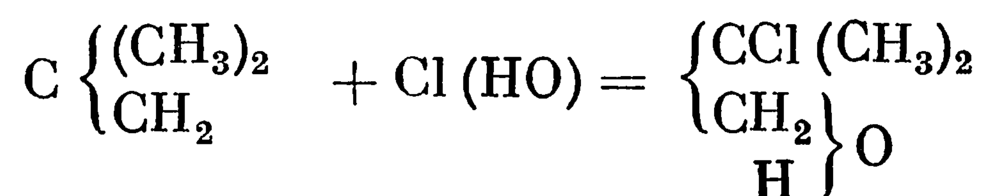
В самом деле, при соединении описываемого бутилена с паем H и водяным остатком могут иметь место два случая:



$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + (HO)' + H = \left.\begin{matrix}C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O \text{ или } \begin{cases}CH(CH_3)_2\\\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}$$

Предполагая, что при соединении бутилена с хлорноватистой кислотой галоид встанет на то же место, как и при соединении

с иодоводородом,— можно было надеяться произвести этим путем хлоргидрин, способный, при замене хлора водородом, превращаться в псейдопропил-карбинол:

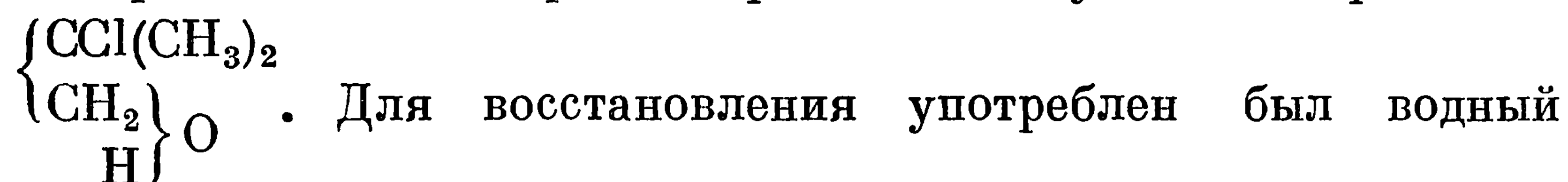


$$C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases} + Cl(HO) = \begin{cases}CCl\,(CH_3)_2\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}$$

Ожидание это оправдалось вполне.

Хлорноватистая кислота приготовлялась осторожным пропусканием хлора в охлажденную смесь 1 ч. окиси ртути с 5—6 ч. толченого льда и воды, до тех пор, пока бо́льшая часть окиси ртути изменялась. Потом, к смеси прибавляемо было еще половинное, противу взятого, количество окиси ртути. На каждый литр газа употреблялось всего около 8 грамм окиси. Колба, содержащая хлорноватистую смесь, ставилась в снег и закрывалась герметически каучуковой пробкой, сквозь которую проходила довольно широкая изогнутая стеклянная трубка, соединявшая колбу со склянкой, содержащей бутилен. Другая трубка, проходившая сквозь пробку этой последней склянки и снабженная краном, назначалась для притока воды, вытеснявшей бутилен по мере его поглощения. Поглощение идет при этих условиях медленно и постепенно, так что вода, вытесняющая бутилен и льющаяся сначала — пока давление не установилось — струей, скоро начинает литься медленно, капля по капле. Иногда, вследствие наполнения колбы, содержащей хлорноватистую кислоту, посторонними газами (вероятно — воздухом, примешанным к бутилену,— кислородом, происходящим от медленного разложения хлорноватистой кислоты, и углекислотой, которая может образоваться из разрушаемых выделяющимся кислородом органических веществ), поглощение останавливается. Тогда достаточно бывает приподнять на мгновение пробку колбы и выпустить часть посторонних газов, чтобы реакция пошла по прежнему. Когда поглощение оканчивалось, то к содержимому колбы прибавлялся

раствор двусернистокислого натрия до полного разрушения хлорноватистой кислоты; затем жидкость процеживалась и подвергалась перегонке. При этом, вместе с водою, переходил в приемник образовавшийся хлоргидрин в виде бесцветного тяжелого масла. Смешивая дестиллят с количеством воды, достаточным для полного растворения хлоргидрина, процеживая сквозь мокрую фильтру для отделения небольшого количества нерастворимого масла (вероятно $C_4H_8Cl_2$), насыщая раствор азотнокислым натрием, сбалтывая с эфиром и перегоняя эфирный раствор — можно было отделить хлоргидрин. Вещество это кипит приблизительно около 137° и представляет бесцветную жидкость, растворяющуюся в большом количестве воды, одаренную особым ароматическим запахом и сладковато-жгучим вкусом. Хлоргидрин не был подвергнут мною анализу, так как его происхождение и дальнейшее превращение достаточно ручаются за его состав и за то, что он представляет одно-охлоренный псейдопропилкарбинол следующего строения:



$\left\{\begin{matrix} CCl(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ \end{matrix}\right.\left.\begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix}\right\}O$. Для восстановления употреблен был водный раствор хлоргидрина, очищенный только процеживанием через мокрую фильтру. Раствор этот был налит сначала на однопроцентную амальгаму натрия и оставлен на ней около двух суток, причем, время от времени, для усиления реакции, было прибавляемо понемногу соляной кислоты. Затем, слитая с амальгамы жидкость подвергнута перегонке и новому двухсуточному прикосновению с избытком твердой амальгамы натрия. При прибавлении поташа к раствору, вновь слитому с амальгамы, всплыла жидкость, имевшая запах, разительно сходный с запахом бутильного алкоголя брожения и весьма аналогичный с запахом амильного алкоголя. Главная часть этого алкоголя, высушенного сплавленным поташем и безводным баритом, перешла при перегонке при 106°—107°. Анализ дал цифры, хотя и не вполне отвечающие теории, но не оставившие никакого сомнения на счет того, что тело имело состав бутильного

алкоголя: 0,2633 гр. вещества дали 0,6177 гр. углекислоты и 0,3160 [гр.] воды, или в процентах:

Опыт	Теория для $C_4H_{10}O$
C = 63,95	64,86
H = 13,33	13,51

Полученный алкоголь, при действии натрия, давал игольчато-кристаллический алкоголят; с PCl_5 получалось из него хлористое соединение, имевшее запах, близкий к запаху хлорамила; наконец, опыт окисления вполне разъяснил его натуру и подтвердил мои ожидания.

Окисление производилось двухромокислым калием с эквивалентным количеством серной кислоты, разведенной 10-ю ч. воды. При прилитии к этой смеси полученного алкоголя, она тотчас потемнела, а при погружении колбы, снабженной обратно поставленным холодильником, в горячую воду, обнаружилась довольно сильная реакция. После нескольких минут нагревания в водяной бане, смесь была подвергнута перегонке, причем сначала, вместе с частью кислого водного раствора, имевшего запах, аналогичный с запахом бутириновой кислоты, перешло масло, пахнувшее чрезвычайно сходно с валералом[25]. Масло это было отделено, и перегонка, с прибавлением время от времени нового количества воды, продолжалась до тех пор, пока дестиллят почти вовсе не обнаруживал кислой реакции.

Маслообразный продукт окисления, при сбалтывании с концентрированным раствором двусернистокислого натрия, частью вошел в соединение и дал мелкие, блестящие, чешуистые кристаллы; часть масла, оставшаяся нерастворенной, обнаруживала особый запах, отличный от запаха валерала, и представляла *изобутириновый эфир псейдопропилкарбинола*, между тем как кристаллы образовались на счет *изобутиринового альдегида*. Натура обоих веществ вполне обнаружилась следующими опытами. При разложении кристаллического сернистокислого соединения раствором поташа получилось несколько

капель масла с сильным запахом валерала; при малом нагревании этого масла с окисью серебра и водой, тотчас сделалось заметным восстановление окиси, а при более продолжительном нагревании получился раствор, давший при выпаривании, под колоколом воздушного насоса, *листоватые* кристаллы серебряной соли, которая по содержанию серебра была близка к бутириновой:

0,0208 гр. соли оставили при прокаливании 0,0113 [гр.] серебра, что отвечает следующему процентному содержанию:

Опыт	Теория для $C_4H_7AgO_2$
[Ag=] 54,32	55,38

Масло, не соединившееся с двусернистокислым натрием, растворилось при нагревании в водяной бане, с калийным щелоком, и, при отгонке раствора, получилась капля масла с характеристичным, похожим на амильный, запахом алкоголя, а из остатка, серной кислотой, выделена маслообразная кислота с бутириновым запахом.

Водный кислый дестиллят, насыщенный чистой углекислой известью и подвергнутый выпариванию до начала кристаллизации, застыл при охлаждении в массу тонких прозрачных иголок; при медленном охлаждении того же раствора, взятого в менее сгущенном состоянии, получились призматические прозрачные иголки, весьма легко выветривавшиеся на воздухе и отвечавшие формуле $\left.\begin{matrix}(C_4H_7O)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O_2+5H_2O$, т. е. имели состав, свойственный изобутиринокислому кальцию *.

0,3742 [гр.] кристаллизованной известковой соли, быстро высушенной на пропускной бумаге, оставили при высушивании в водяной бане 0,2645 гр. сухой соли, т. е. потеряли 0,1097 гр. воды, что составляет 29,31% потери, между тем, как вышеприведенная формула содержит 29,60% воды.

---

* См. ст. Морковникова. Ann., 1866, *138*, 370.

0,1585 гр. кристаллизованной и высушенной известковой соли дали, при сожигании с хромокислым свинцом, 0,2607 гр. углекислоты и 0,0992 гр. воды, а 0,0570 гр. той же соли произвели 0,0367 [гр.] сернокислого кальция.

В процентах:

Опыт	Теория для $\left.\begin{matrix}(C_4H_7O)_2\\ Ca''\end{matrix}\right\} O_2$
C = 44,85	44,86
H = 6,94	6,54
Ca = 18,94	18,69

Серебряная соль, приготовленная из кристаллизованной известковой, кристаллизовалась из насыщенного горячего раствора в характеристичной для изобутиринокислого серебра форме: она представляла прямоугольные тонкие листочки, нисколько не похожие на игольчатые кристаллы бутиринокислого серебра, которое нарочно приготовлено было для сравнения. Содержание серебра в этой соли отвечало формуле $C_4H_7AgO_2$.

0,3477 гр. соли оставили при прокаливании серебра 0,1925 гр. или — в процентах:

Опыт	Теория для $C_4H_7AgO_2$
Ag = 55,36	55,38

Что окисление псейдопропил-карбинола шло очень чисто — доказывается процентным содержанием серебра в неперекристаллизованной соли, полученной посредством осаждения, раствором азотнокислого серебра, маточного щелока, из которого получились кристаллы соли известковой:

0,1290 гр. этого осадка оставили серебра 0,0700 [гр.], что составляет 54,26%.

Итак, нет сомнения, что полученный алкоголь представляет действительно псейдопропил-карбинол (первичный псейдобутильный или изобутильный) алкоголь. Сходство наружных свойств этого алкоголя с бутильным алкоголем брожения

допускает мысль о тожестве обоих веществ. В самом деле, хотя из бутильного алкоголя брожения и получена кислота, считаемая бутириновой, но опыт этот принадлежит еще тому времени, когда не подозревалось существования изомерных бутильных алкоголей и кислоты изобутириновой, и свойства солей кислоты, приготовленной окислением бутильного алкоголя брожения, остались не изученными. Если бутильный алкоголь брожения окажется псейдопропилкарбинолом, то нормальный бутильный алкоголь (пропилкарбинол) будет принадлежать к числу тел, почти неизвестных: он был в таком случае получен только однажды, и именно — Шёйеном, из диэфила.

В заключение считаю нелишним привести главные заключения, вытекающие из открытых мною и описанных выше фактов:

1) Принцип химического строения, оправданный вполне этими фактами, может служить в настоящее время лучшим руководителем при исследовании вопросов, относящихся к изомерии. Основываясь на нем, можно предвидеть такие явления, которые не могли быть ни объяснены, ни предсказаны при помощи прежних воззрений.

2) Химическое строение углеводородов предельных C_nH_{2n+2} и непредельных C_nH_{2n} находится в прямой связи с строением алкоголей, из которых они происходят, и наоборот; а от данного углеводорода C_nH_{2n}, употребляя различные способы, можно переходить не только к тому самому алкоголю, из которого углеводород получен, но и к его изомерам. Так как эти новые алкоголи, вероятно, могут служить в свой черед материалом для получения новых углеводородов, то является возможность приготовлять различные изомерные алкоголи и углеводороды с известным химическим строением частицы. В то же время, по определенному строению тех алкоголей, из которых происходит углеводород, и— алкоголей, образующихся из углеводорода различными способами, можно судить о химическом строении частицы углеводородов. Наоборот, если строе-

ние углёводородов известно, то по нему можно делать заключения о строении алкоголя, получаемого из этих углеводородов.

3) Присоединением воды к углеводородам C_nH_{2n} могут происходить не одни только так называемые *...енгидраты*[26] или вторичные алкоголи, но и другие алкоголи; также и свойство, считаемое для *...енгидратов* характеристичным — легко распадаться, производя углеводороды C_nH_{2n} — принадлежит не одним вторичным алкоголям. Свойство это зависит от определенного химического строения алкогольного радикала, и нет причины принимать, чтобы водяной остаток и паи водорода удерживались в *...енгидратах* особым образом, сродством всех паев угля, взятых вместе, и чтобы вещества эти, не подходя под принцип химического строения, представляли особый класс алкоголей*. Совершенно невероятно также, чтобы и алкоголи, происходящие из ацетонов, должны были представлять особый класс алкоголей ацетонных[27]. Напротив, более чем вероятно, что все изомерные алкоголи, способные существовать, подходят под принцип химического строения и отвечают тем воззрениям, которые были выражены Кольбе и развиты мною**[28].

4) Факты противоречат мнению Г. Л. Буффа, который объясняет существование ненасыщенных углеродистых частиц двуатомным состоянием определенных паев углерода и приписывает, согласно тому, каждую пару единиц свободного сродства[29] всегда одному паю угля. В самом деле, существование бутилена $C' \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2' \end{cases}$, химическое строение которого не подлежит сомнению, доказывает, что пара единиц свободного сродства ненасыщенной частицы может принадлежать и двум различным паям углерода.

Казань. Марта 14-е 1867 г.

---

* Ср. ст. K e k u l é. Bull. Soc. chim., 1865, (N.S.), *3*, 103, прим.

** См. [K o l b e] Ann., 1864, *132*, 102 и [Б у т л е р о в] Bull. Soc. chim., 1864, (N.S.), *2*, 115.

13

ОБ ИОДГИДРИНЕ ЭФИЛГЛИКОЛА И О НОВОМ СПОСОБЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ АЛКОГОЛЕЙ[1]

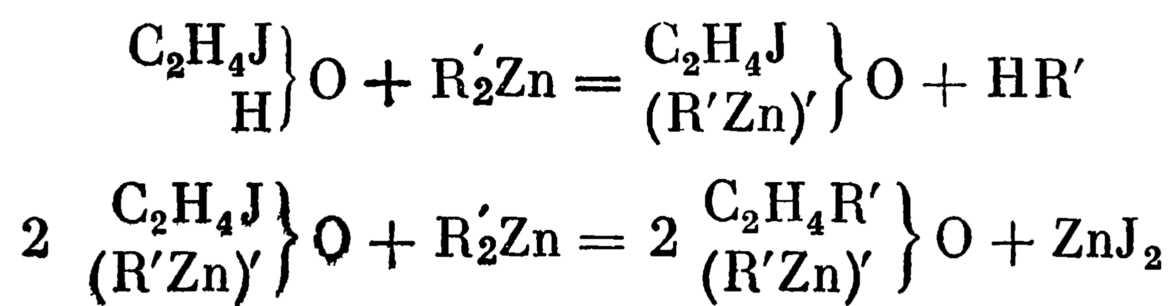
(Предварительная заметка)

(Совместно со студ. М. Осокиным)

Ученые записки Казанского университета, 1867, *3*, прил., 62—64

Замещение водорода в эфильном алкоголе различными алкогольными радикалами, очевидно, должно вести к образованию алкоголей более сложных, и это замещение мы надеялись сначала осуществить, действуя цинкорганическими соединениями на хлоргидрин эфилгликола, который представляет однохлоренный эфильный алкоголь и был приготовлен способом Кариуса[2]. Результат синтеза должен быть здесь тем интереснее, что, по натуре образующихся алкоголей, можно судить с вероятностью о химическом строении частицы самого эфилена.

Реакция с хлоргидрином не происходит в желаемом направлении, а дает какой-то нерастворимый в воде, маслообразный продукт. Получение его зависит, быть может, от того, что образующийся хлористый цинк действует изменяющим образом на органические вещества. Результат этот заставил нас обратиться к иодгидрину. Ожидались следующие две фазы превращения:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O + R'_2Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(R'Zn)'\end{matrix}\right\}O + HR'$$

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\(R'Zn)'\end{matrix}\right\}O + R'_2Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_4R'\\(R'Zn)'\end{matrix}\right\}O + ZnJ_2$$

Иодгидрин, полученный до сих пор только в нечистом виде Симпсоном, образуется, как показали наши опыты, весьма

легко, двойным разложением, если нагревать в водяной бане хлоргидрин с избытком иодистого калия в запаянной трубке или в колбе, снабженной обратно поставленным холодильником. Иодистого калия надо брать столько, чтобы образовалась густая кашица, к которой после нагревания в продолжении 24 часов осторожно прибавляют воды до полного растворения хлористого и иодистого калия. Выделяющееся при этом тяжелое масло, обесцвеченное раствором углекислой щелочи или двусернистокислого натрия и высушенное до некоторой степени настаиванием на сухом сернокислом натре, подвергается перегонке в безвоздушном пространстве. При этом, сначала переходят иодгидрин и вода, а потом — чистый иодгидрин, первая порция которого бывает почти бесцветна, а следующие порции окрашены иодом; в остатке находятся соли, потому что иодгидрин растворяет их довольно много. Приготовленный таким образом иодгидрин обнаружил следующее содержание иода:

1) 0,7998 гр. иодгидрина, при нагревании в запаянной трубке с азотнокислым серебром и азотной кислотой, дали 1,0888 гр. иодистого серебра.

2) 0,5540 гр. иодгидрина, разложенного в воде амальгамой натрия, дали, при осаждении, 0,7572 [гр.] иодистого серебра.

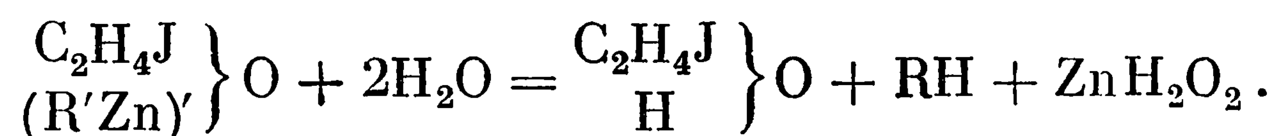
В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория для формулы C_2H_5JO
J =	73,57	73,86	73,83

Иодгидрин эфилгликола представляет весьма тяжелое масло, не перегоняющееся без разложения, довольно растворимое в воде и выделяемое из этого раствора поташем. Он обладает особым запахом, напоминающим иодистый мэфилен, и сладковато-жгучим вкусом.

Цинкмэфил и цинкэфил действуют на иодгидрин согласно приведенным выше уравнениям и, сначала, весьма сильно. Для умерения первой фазы реакции приходится производить

ее под слоем бензола. Получаемые твердые белые продукты с водой возрождают иодгидрин, отделяя углеводород:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (R'Zn)' \end{matrix}\right\} O + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\} O + RH + ZnH_2O_2 .$$

Для того, чтобы произошла удачно вторая фаза реакции, требуются особые условия, которые мы опишем впоследствии [3] подробнее. Продукты этой реакции, при разложении водою, дают, отделяя газ, алкогольные вещества, в которых анализы показали присутствие алкоголя C_3H_8O, когда действовал цинкмэфил, и — присутствие алкоголя $C_4H_{10}O$, когда для реакции был взят цинкэфил.

Мы продолжаем эти исследования и сочли нужным сделать ныне это предварительное сообщение потому, что изучение изомерных алкоголей и способов их образования, повидимому, все более и более начинает обращать на себя внимание химиков, а мы желаем удержать за собой право продолжать наши исследования.

Казань, 17 марта 1867 г.

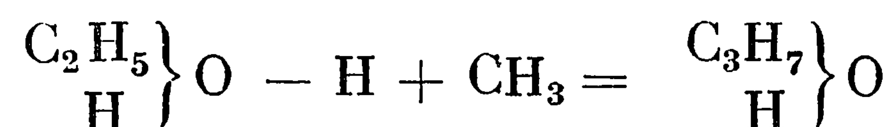
14

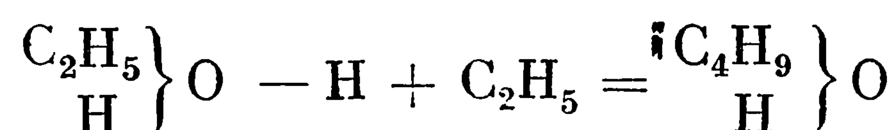
О СИНТЕТИЧЕСКОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОГОЛЕЙ И ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЭТИЛЕНА

(Совместно с М. Осокиным)

Annalen der Chemie und Pharmacie, 1868, *145*, 257—271

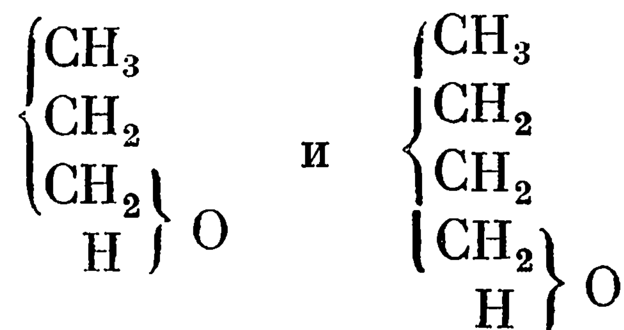
Если в радикале этиле этильного алкоголя заместить один водородный атом метилом или этилом, то должны получиться пропильный и бутильный алкоголи:





Природа этих алкоголей должна быть различной в зависимости от строения незатронутого остатка этила C_2H_4 или, что то же самое, в зависимости от того, в какой из групп — CH_3 или CH_2 в этиле $C_2H_5 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases}$ подвергается замещению атом водорода.

Если предположить, что в способе связи отдельных атомов не произойдет при этом никакого изменения[1], то в первом случае остаток C_2H_4 будет иметь строение $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ и полученные алкоголи будут нормальными:



во втором случае C_2H_4 имел бы строение $=\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$ и получились бы вторичные алкоголи:

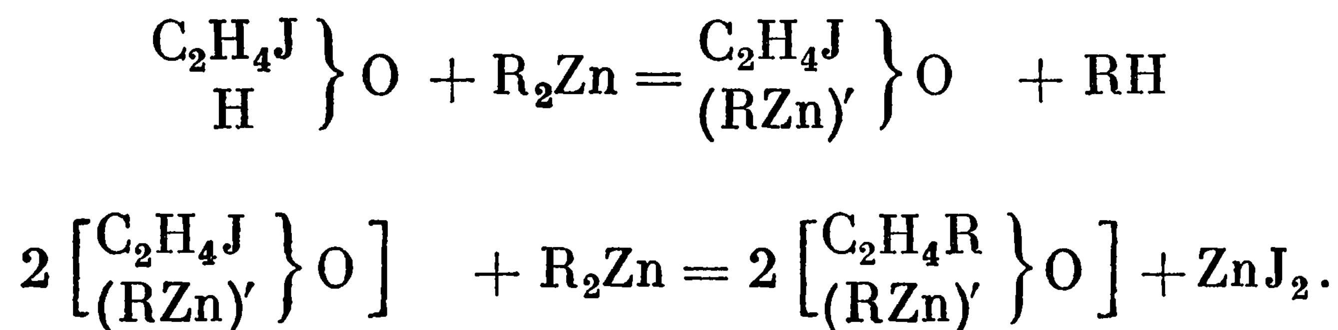


вторичный пропильный алкоголь (псевдопропильный алкоголь, диметилкарбинол)

вторичный бутильный алкоголь (бутиленгидрат, метилэтилкарбинол)

Руководствуясь этими мыслями, мы действовали цинкметилом и цинкэтилом сначала на хлоргидрин этилгликола, а затем на иодгидрин этилгликола (моноиодированный этильный алкоголь) $\left.\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O$. При этом мы надеялись из природы образовавшихся алкоголей сделать вывод о химическом строении этилена, заключенного в этих веществах.

С хлоргидрином, который мы получали действием хлорноватистой кислоты на этилен, синтез нам не удался, но с иодгидрином реакция пошла в ожидаемом направлении, а именно, как мы и предполагали, в две фазы:



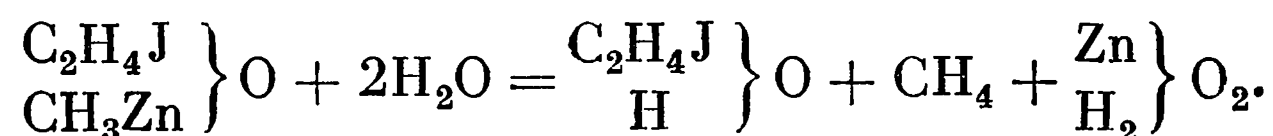
При разложении последних соединений водой мы получили вновь алкоголи.

Об этих реакциях, а также о легком способе получения иодгидрина гликола действием иодистого калия на хлоргидрин мы уже сообщили раньше в предварительной заметке[2]. Ниже мы даем подробное описание наших опытов.

Чистый цинкметил действует на чистый иодгидрин гликола чрезвычайно энергично, и при добавлении по каплям при тщательном охлаждении 3 мол. первого вещества к 2 мол. второго получается густая коричневатая магма. Обе фазы, выраженные приведенными выше уравнениями, повидимому, протекают здесь одновременно, и в целом реакция идет не очень чисто. После разложения магмы водой и растворения образовавшегося гидрата окиси цинка в кислоте, отделяется некоторое количество маслянистого вещества, вероятно, того, которое только одно и получается при действии цинкметила на хлоргидрин гликола. Это вещество, повидимому, в данной реакции является вторичным продуктом. Отгоняя водную жидкость и насыщая дестиллят поташом, удалось выделить значительное количество алкогольной жидкости.

Чтобы умерить реакцию и провести первую ее фазу раздельно от второй, мы предпочли приводить вещества во взаимодействие постепенно под слоем продажного бензола, кипящего при 80°—90°. Колба с иодгидрином гликола и бензолом помещалась в ледяную воду и наполнялась сухой углекислотой. Цинкметил добавлялся по каплям до тех пор, пока еще было заметно взаимодействие. При введении цинкметила появлялось сильное вспенивание (выделение болотного газа), смесь мутнела с постепенным образованием белой кристаллической массы. По окончании реакции бензол, содержащий цинкметил, отгонялся на водяной бане, под конец — в токе сухой углекислоты. Остаток молочного цвета, представляющий собою густую жидкость, в расплавленном состоянии переносился затем под колокол воздушного насоса, под которым посредством частых откачиваний он освобождался от последних следов бензола и застывал. При отгонке бензола требуется осторожность, а именно: температура не должна слишком близко приближаться к точке кипения воды, так как около 100° происходит взрывоподобное разложение образовавшегося соединения, повидимому, обусловленное тем, что содержащаяся в нем группа (ZnMe) и иод взаимодействуют между собой.

Застывшее под колоколом воздушного насоса соединение $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (CH_3Zn)' \end{matrix}\right\} O$ представляет собой желтовато-белую кристаллическую массу, а при измельчении—белый порошок. Это соединение быстро разлагается водой с сильным выделением газа, причем образуется гидрат окиси цинка и регенерируется иодгидрин гликола:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ CH_3Zn \end{matrix}\right\} O + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ H \end{matrix}\right\} O + CH_4 + \left.\begin{matrix} Zn \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Нам не удалось тут же провести вторую фазу реакции между полученным соединением и цинкметилом. При атмосферном давлении, т. е. при температуре кипения цинкметила, нет никакого взаимодействия. Однако если расплавить оба вещества в стеклянной трубке и нагреть на водяной бане, то, спустя короткое время, наступает энергичное разложение, при котором трубки каждый раз лопаются.

Следующий путь привел нас, наконец, к цели. В колбе с очень толстыми стенками, наполненной сухой углекислотой и снабженной обратным холодильником, измельченное в порошок соединение $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ CH_3Zn \end{matrix}\right\} O$ смешивалось с цинкметилом в количестве, несколько большем половины применявшегося ранее. Верхний конец холодильника соединялся с вертикально поставленной длинной стеклянной трубкой, погруженной на 3—4 фута в ртуть. Колба нагревалась на водяной бане. Точка кипения цинкметила благодаря этому повышалась, и реакция заканчивалась после 10—12-часового нагревания. Полученную смесь нового соединения $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3Zn \end{matrix}\right\} O$ с избытком цинкметила надо было быстро перенести в большой объем холодной воды; если действовать наоборот и приливать воду к веществу, то разложение идет настолько бурно и сопровождается таким выделением тепла, что значительное количество продукта чернеет.

Для растворения большей части образовавшегося гидрата окиси цинка к смеси добавлялась соляная кислота, после чего часть жидкости отгонялась. Фильтруя отгон через мокрый фильтр, насыщая поташом и повторно перегоняя, мы выделили алкогольный продукт. После высушивания сначала с плавленым поташом, а затем с натрием основная часть его кипела при перегонке около 80° и несколько выше. Этот продукт обладал алкогольным запахом, растворялся легко в воде и выделялся из нее снова при высаливании поташом. Он реагировал с натрием, образуя водород и алкоголят, при обработке иодистым водородом давал иодюр. При анализе фракции, отобранной между 81°—83°, были получены следующие цифры:

1) 0,1705 гр. вещества дали 0,3578 гр. углекислоты и 0,2120 гр. воды;

2) 0,1427 гр. вещества, после повторной обработки в течение долгого времени натрием и перегонки, дали 0,3033 гр. углекислоты и 0,1860 гр. воды.

В процентах:

	Опыты		Теория	
	1	2	для этильного алкоголя	для пропильного алкоголя
C	57,24	57,95	52,18	60,00
H	13,78	14,44	13,04	13,33

Эти данные не совпадают с теоретическими, но они не оставляют, однако, никакого сомнения в присутствии пропильного алкоголя, и так как количество продукта, которым мы располагали, было весьма незначительным, то мы должны были отказаться от его дальнейшей очистки (перевода в иодюр и т. д.). Все же действием иодистого водорода мы превратили несколько капель нашего алкоголя в иодюр, точка кипения которого, насколько можно было судить, лежала ниже 90°. Это обстоятельство, а также точка кипения самого алкогольного продукта уже заставляют предположить, что полученное синтетическим

путем вещество было *вторичным* пропильным (псевдопропильным) алкоголем. Это предположение было подтверждено опытом окисления. Для окисления служила смесь из 3 ч. двухромовокислого калия, 1 ч. концентрированной серной кислоты и 10 ч. воды. Как только алкогольный продукт был добавлен к смеси, ее окраска тотчас же приняла темный цвет, который стал еще интенсивнее при нагревании. Вскипятив один раз жидкость в колбе с обратным холодильником, мы отогнали небольшое количество ее и насытили дестиллят поташом. Всплывшая при этом эфирная жидкость обладала запахом ацетона, перегонялась на водяной бане при 55°—60° и с выделением тепла реагировала с концентрированным раствором двусернистокислого натрия, застывая затем в массу белых блестящих чешуйчатых кристаллов. Это соединение ацетона мы снова перенесли в колбу, служившую для окисления, и добавили еще 3 ч. двухромовокислого калия с 1 ч. серной кислоты. После этого колбу снова соединили с обратным холодильником, содержимое кипятили 20 минут и затем перегоняли. Водный дестиллят имел явно выраженный запах уксусной кислоты; после насыщения окисью серебра и выпаривания над серной кислотой в безвоздушном пространстве он дал рыхлую массу характерных плоских иглообразных кристаллов уксуснокислого серебра. Пропионовокислое серебро обнаружено не было.

Точно таким же образом, как с цинкметилом, была проведена первая фаза реакции с цинкэтилом. Так как вторая фаза реакции протекает здесь уже ниже точки кипения цинкэтила, то последний сразу вводился в избытке после окончания первой фазы, после того как прекратилось выделение газа; затем бензол вместе с избытком цинкэтила отгонялся сначала на водяной бане, а потом на масляной. При этом медленно происходила реакция. Остаток переносился в холодную воду. При проведении этой работы важно применять продажный бензол с более высокой температурой кипения (90°—110°) и избыток цинкэтила. Если температура реакции достигает 100° и в колбе почти не остается жидкости, то сразу начинается бурное разложение, при котором смесь

сильно вспенивается, чернеет и при обработке водой почти не дает алкоголя.

Полученный алкогольный продукт с запахом сивушного масла выделялся тем же путем, как и при реакции с цинкметилом. При перегонке он кипел, начиная с 80°, и точка кипения постепенно повышалась до ста с лишним градусов. Сжигая с хромовокислым свинцом фракцию, перегонявшуюся при 90°—97°, мы получили следующие результаты:

0,1846 гр. вещества дали 0,4126 гр. углекислоты и 0,1292 гр. воды. В процентах:

	Опыт	Теория	
		для пропильного алкоголя	для бутильного алкоголя
C	60,94	60,00	64,86
H	13,16	13,33	13,51

Содержание углерода в анализируемом веществе уже довольно ясно показало наличие в нем бутильного спирта. То обстоятельство, что содержание его было еще слишком малым, а также низкое начало кипения алкогольного продукта легко могут быть объяснены примесью этильного алкоголя. Действительно, при проведении опытов нельзя полностью избежать окисления цинкэтила, а образующиеся продукты окисления при разложении водой, как известно, дают этильный алкоголь.

Чтобы лучше установить образование бутильного алкоголя, мы, действием иода и фосфора, превратили все количество алкогольного продукта в иодюры и подвергли последние фракционированной перегонке. При этом были собраны две главные фракции иодюра: первая при 105°—112° и вторая при 112°—120°. В обеих фракциях было определено содержание иода, кроме того, вторая, выше кипящая, фракция анализировалась при помощи сожжения.

1) 0,2637 гр. иодюра (точка кипения 105°—112°) при нагревании в запаянной трубке с азотнокислым серебром и азотной кислотой дали 0,3559 гр. иодистого серебра;

2) 0,1395 гр. иодюра (точка кипения 112°—120°), обработанные тем же путем, дали 0,1831 гр. иодистого серебра;

3) 0,2194 гр. иодюра (112°—120°) при сожжении с хромовокислым свинцом дали 0,2022 гр. углекислоты*.

В процентах:

	Опыты 1	2	3	Теория для C_4H_9J
C	—	—	25,11	26,08
H	—	—	—	4,89
J	72,92	70,89	—	69,02

Эти числа, как мы полагаем, позволяют сделать уверенный вывод, что более высококипящая фракция иодюра состоит из почти чистого иодистого бутила. Оставалось еще исследовать ближе природу бутильного алкоголя, получающегося при реакции иодгидрина гликола с цинкэтилом. Для этой цели кипячением с свежеосажденной окисью серебра и водой мы превратили обе вышеупомянутые фракции иодюра снова в алкоголь. Эта реакция, которая проводилась в колбе, снабженной обратным холодильником, сопровождалась выделением газа, горящего ярко коптящим пламенем, повидимому бутилена. После того как иодюры были полностью разложены, мы отогнали образовавшийся алкоголь и перенесли его в смесь двухромовокислого калия, серной кислоты и воды. После непродолжительного нагревания при перегонке было получено немного кетона, который при обработке двусернистокислым натрием вскоре застыл в кристаллическую массу.

Что это был действительно кетон, а не альдегид, можно было уже заключить из его отношения к окиси серебра. Свежая влажная окись серебра, запаянная с этим кетоном в стеклянной трубке, при нагревании восстанавливалась *не сразу*, в то время

* Определение водорода, к сожалению, было утрачено вследствие попавшего в хлоркальциевую трубку иода.

как соответствующий альдегид (изомасляный альдегид), как еще недавно один из нас наблюдал[3], немедленно вызывает это восстановление. Полученный после окисления водный дестиллят имел запах уксусной кислоты. Он был нейтрализован углекислым кальцием, и из раствора, сконцентрированного выпариванием, была осаждена азотнокислым серебром серебряная соль образовавшейся кислоты в двух порциях, из которых вторая была значительно больше. Эта соль выкристаллизовывалась из горячего насыщенного раствора в характерной форме уксуснокислого серебра.

0,0315 гр. первого осадка соли, который казался менее чистым, дали при прокаливании 0,0199 гр. или 63,17%, серебра.

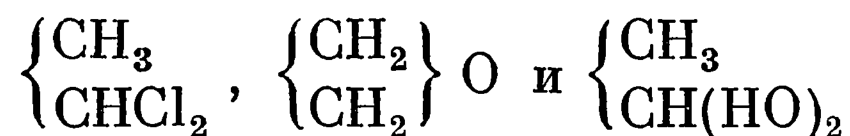
0,1548 гр. второй порции соли дали 0,0996 гр. или 64,34%, серебра, в то время как уксуснокислая соль содержит 64,67% серебра.

Следовательно, среди продуктов окисления нашего бутильного алкоголя присутствовала только уксусная кислота, а не масляная. Таким образом, этот алкоголь является вторичным бутильным алкоголем (бутиленгидратом, метилэтилкарбинолом) $\left.\begin{matrix}\left[CH\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}\right]\\H\end{matrix}\right\}O$, а кетон, образовавшийся при окислении, — метилэтилкетоном $\begin{cases}C_2H_5\\CO\\CH_3\end{cases}$. Так как при окислении кетонов карбонил остается связанным всегда с простейшим алкогольным радикалом[4], то метилэтилкетон при окислении может дать тоже только уксусную кислоту.

Едва ли нужно добавлять, что открытый нами способ синтетического получения алкоголей, без сомнения, может найти общее применение. Если действовать различными иодгидринами на различные цинкорганические соединения, то каждый раз будут получаться различные сложные алкоголи. Возможно даже, что этот метод приведет к синтезу некоторых многоатомных

алкоголей. Например, действием цинкметила на моноиодгидрин пропиленгликола $\left.\begin{matrix}C_3H_5J\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ можно будет, вероятно, получить бутиленгликол и т. д.

Описанные опыты приводят к предположению, что этилен либо обладает строением $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, либо, если его строение $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$, то оно во время описанных выше превращений переходит в $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$. По различным соображениям последнее предположение нам кажется более вероятным. Если допустить, что этилен имеет строение $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, то для хлористого этилена, окиси этилена и этиленгликола, которые имеют такую близкую связь между собой и этиленом, должны быть приняты формулы строения:



$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right., \quad \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(HO)_2\end{matrix}\right.$$

С другой стороны, вряд ли можно сомневаться, что хлористому этилидену, который получается, во всяком случае, из альдегида, содержащего группу CH_3, соответствует формула строения $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right.$. Приписывая ту же самую формулу строения хлористому этилену, мы должны принять, что вещества, имеющие одно и то же химическое строение, могут быть изомерными или что некоторые единицы сродства углеродного атома по роду своего действия могут быть различны [5]. Однако до сих пор отсутствуют достоверные факты, подтверждающие последнее предположение; наоборот, есть наблюдения, которые говорят против него. Если принять, как заслуживающее предпочтения, первое предположение, то это значило бы отказаться от принципа химического строения, который уже привел к объяснению и предвидению столь многих явлений.

То, что этилену, хлористому этилену и этиленгликолу соответствуют формулы строения: $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$, $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix}CH_2(HO)\\CH_2(HO)\end{matrix}\right.$, было доказано также превращением гликола в щавелевую кислоту $\left\{\begin{matrix}CO\,(HO)\\CO\,(HO)\end{matrix}\right.$.

В самом деле, как известно, при окислении алкоголей кислотные группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ образуются только из содержащихся в алкоголях групп $\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$.

Предположение, что этиленовая группировка $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ претерпевает превращение в этилиденовую $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$, вряд ли может казаться удивительным. Опыты Кариуса[6] уже показали, как известно, с какой легкостью идет превращение этих группировок друг в друга. С другой стороны, известны реакции, которые нельзя объяснить без подобных предположений. К числу их относятся, например, образование пропионовокислого натрия из натрийэтила и углекислоты, салициловокислого натрия из фенола, натрия и углекислоты, бромбензойной кислоты при действии брома на бензойнокислое серебро, образование коричной кислоты из хлорацетона и соли бензойной кислоты и т. д.

Если считать заслуживающим предпочтения предположение, что строение этилена соответствует формуле $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$, и эта группировка имеется в производных этилена, а хлористому этилидену отвечает строение $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\right.$, то остается установить, во время какого из вышеуказанных превращений группировка $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right.$

переходит в группировку $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$. Этот переход мог иметь место или при соединении этилена с хлорноватистой кислотой, или при превращении хлоргидрина в иодгидрин, или при образовании соединения $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\}O$, или, наконец, при замещении иода алкогольными радикалами. В первом из упомянутых случаев хлоргидрин, получаемый по методу Кариуса, должен был бы уже содержать группировку $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$ и давать при обработке пятихлористым фосфором не хлористый этилен, а хлористый этилиден. Против этого предположения говорит уже идентичность хлоргидрина, получающегося из этилена и хлорноватистой кислоты, с хлоргидрином из этиленгликола[7]; но так как нам не было известно, какое действие оказывает на этот хлоргидрин пятихлористый фосфор, то мы сочли необходимым поставить этот опыт. Пятихлористый фосфор при охлаждении добавлялся к хлоргидрину небольшими порциями до тех пор, пока было заметно взаимодействие. Полученный продукт, освобожденный от хлорокиси фосфора многократным промыванием водой, представлял собой тяжелое бесцветное масло и обладал свойствами хлористого этилена. Он кипел около 80° и легко реагировал со спиртовым раствором едкого кали, выделяя газ (хлористый винил), который при поджигании горел ярким пламенем с зеленой каймой, распространяя пары соляной кислоты.

Чтобы убедиться, что иодгидрин имеет строение, подобное хлоргидрину, мы подвергли оба вещества действию едкого кали. Оба дали при этом окись этилена, которая была охарактеризована по температуре кипения 13,5°, по запаху и способности легко реагировать с аммиаком с образованием щелочных продуктов.

С другой стороны, для этой же цели мы попробовали подвергнуть хлоргидрин действию иодистого фосфора, а иодгидрин — действию хлористого фосфора. В обоих случаях, насколько

можно было судить при незначительных количествах вещества, получалось одно и то же тело *, которое могло быть только хлориодэтиленом C_2H_4ClJ. Последний представлял собой тяжелое масло, кипевшее при 138°—140° ** и легко реагировавшее с алкогольным раствором едкой щелочи. При последней реакции выделялся газ (хлористый винил), который горел окаймленным в зеленый цвет пламенем, с выделением паров соляной кислоты и образованием солевого остатка, содержавшего много иода.

В заключение мы убедились в том, что иодгидрин после перевода его действием цинкорганического соединения в производное $\left.\begin{matrix} C_2H_4J \\ (RZn)' \end{matrix}\right\} O$ и регенерации водой имел то же самое строение. Иодгидрин, выделенный из цинксодержащего производного, при обработке едкой щелочью давал, как и раньше, окись этилена. Следовательно, превращение этиленовой группировки, о котором идет речь, происходит только во время обмена иода в иодгидрине на алкогольный радикал.

Что касается причины этого превращения, то мы хотели бы только заметить, что последняя может лежать, например, в неспособности к существованию нормального пропильного алкоголя — обстоятельство, которое всюду, где должен был бы образоваться этот алкоголь, приводит, вследствие превращения, к возникновению вторичного пропильного алкоголя[8].

Казань, июль 1867 г.

---

* Это указывает, конечно, также и на то, что две единицы сродства, которыми действует этилен, идентичны между собой.

** Странно, что эта температура кипения отличается от той (152°), которую приводит Симпсон для своего хлориодэтилена, полученного действием хлористого иода на этилен. Отношение нашего соединения к спиртовой щелочи было, однако, такое же, как указано Симпсоном.

15

О БУТИЛЕНЕ ИЗ БУТИЛЬНОГО АЛКОГОЛЯ БРОЖЕНИЯ

Журнал Русского химического общества, 1869, *1*, 247—249

В то время, как я получил статью Морковникова «О превращении изобутильного алкоголя в третичный псевдобутильный алкоголь»[1], я имел уже в руках обращик триметилкарбинола, приготовленный тем же самым способом. Считаю лишним излагать подробности опыта и приведу только, что изобутильный алкоголь, мной употребленный, кипел от 105°—110°, а его иодюр подвергался фракционировке, и взята была часть, перешедшая при 115°—120°. Третичный иодюр, приготовленный из бутилена, превращен был в триметилкарбинол без предварительной перегонки, и триметилкарбинол получился с настоящей точкой кипения и при охлаждении кристаллизовался сполна, после простого высушивания на сплавленном поташе.

Принимая правило, формулированное Морковниковым [2], или (что приводит к тому же заключению) предполагая, что в ненасыщенных соединениях типа C_nH_{2n} присутствуют углеродные паи, вдвойне связанные один с другим, приходится ожидать образования, из алкоголя изобутильного, именно бутилена

$$C\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2\end{matrix}$$

, а не иного изомера. С другой стороны, только из этого бутилена представится возможным образование триметилкарбинола через присоединение элементов воды. Тем не менее я счел не лишним на деле убедиться в тождестве бутилена из алкоголя изобутильного с бутиленом, получаемым из триметилкарбинола. С этой целью мною тщательно сделаны были

два определения температуры кипения бутилена, приготовленного первым из этих двух способов. При первом определении шарик термометра находился в жидкости, при втором в парах. Весь столб ртути помещался в склянке, содержавшей бутилен, и сама она, согласно указанию Либена (Lieben), была окружена, за исключением только самой нижней части, стеклянным цилиндром, содержавшим снег и воду. Сгущенный охлаждением бутилен подвергаем был сильному кипению. Оба опыта дали одну и ту же температуру кипения, = —6°. Для бутилена из триметилкарбинола найдена была мною прежде, при опыте с меньшим количеством вещества и меньшими предосторожностями, точка кипения от —7° до —8°. Я не сомневаюсь, что бутилен обоих происхождений — одно и то же тело, и что температура кипения —6° всегда ближе к истине.

Так как бутильный алкоголь брожения — не редкость, то переход от него к триметилкарбинолу, представляющему не только химический, но и терапевтический интерес[3], дает новый, наиболее удобный способ получения этого последнего тела. Я старался обойти при этом употребление дорогих иода и окиси серебра, но это удалось мне не совсем. Посредством серной кислоты нельзя получить значительных количеств бутилена из алкоголя изобутильного; хлористый изобутил, при обработке алкогольным раствором едкого кали, также почти не дает бутилена; хлористый цинк, мною не испытанный, едва ли обещает лучшие результаты по своей способности полимеризовать углеводороды. Иодистый изобутил остается пока лучшим материалом для получения бутилена, о котором идет речь. Для превращения этого углеводорода в триметилкарбинол можно однакоже, как мною показано уже и прежде, употребить серную кислоту, разведенную до некоторой степени водой (около 5 ч. кислоты на 1 ч. воды). Концентрация кислоты здесь крайне важна, так как крепкая превращает бутилен почти сполна в нерастворимое в воде масло, а чрез чур слабая поглощает его очень трудно. Удастся ли достичь этим путем хорошего выхода — могут только показать дальнейшие работы

с значительным количеством вещества. Можно также, соединив бутилен с иодоводородом, разлагать образовавшийся третичный иодюр окисью свинца. По крайней мере, опыт показал, что иодистый свинец образуется здесь весьма легко. Употребление окиси серебра можно, таким образом, обойти, а необходимость употребить иод едва ли представит затруднение и возвысит много ценность работы, так как иод может быть опять выделен почти сполна.

Пользуясь возможностью получать теперь бутилен $C\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2\end{matrix}$ в значительном количестве и довольно чистом виде, я принимаюсь за опыты превращения его в кротонилен, описанный Каванту[4]. Переход в кротонилен представляет здесь, по моему мнению, особый интерес в теоретическом отношении, и я заявляю о начатой в этом направлении работе для того, чтобы не встретиться в опытах с другими исследователями.

С.-Петербург, 4/16 ноября 1869 г.

16

О ПРИГОТОВЛЕНИИ ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА ИЗ БУТИЛЬНОГО АЛКОГОЛЯ БРОЖЕНИЯ

Журнал Русского химического общества, 1870, *2*, 106—109

Стараясь удешевить и упростить это приготовление, я достиг довольно удовлетворительных результатов. Правда, при получении бутилена, мне не удалось обойти употребления иодюра, но зато превращение бутилена в триметилкарбинол достигается удобно посредством серной кислоты, при соблюдении некоторых особых приемов.

Обработка хлористого изобутила алкогольным раствором едкого кали и действие серной кислоты на изобутильный алкоголь (алкоголь брожения), как уже было заявлено мною, не могут быть употреблены для получения бутилена. Я убедился ныне, что и бромистый изобутил не дает хороших результатов: при действии едкого кали, в тех самых условиях, которые будут описаны ниже для иодистого изобутила,— он разлагается медленно и трудно и дает приблизительно одной третью менее бутилена, чем иодюр. Пробы с хлористым цинком, до сих пор по крайней мере, также не привели меня к удовлетворительным результатам.

Иодистый изобутил получается всего выгоднее и удобнее пропусканием иодоводорода в кипящий алкоголь, помещенный в колбе с обратно поставленным холодильником. При обыкновенной температуре изобутильный алкоголь почти не превращается в иодюр при насыщении иодоводородом. Содержание это представляется довольно интересным, если припомнить, что триметилкарбинол легко переходит в иодангидрид при простом сбалтывании с концентрированной водной иодоводородной

кислотой и что оба алкоголя, при одинаковой группировке углеродных паев, отличаются друг от друга только различным помещением гидроксила. Изобутильный алкоголь, насыщенный иодоводородом при обыкновенной температуре и сильно дымящийся, поглощает при нагревании новое значительное количество иодоводородного газа и наконец совершенно переходит в иодюр. Выход близок к теоретическому. Способ этот вообще можно рекомендовать как совершенно чистую реакцию для получения иодангидридов редких и дорогих спиртов.

Для приготовления бутилена я употреблял на 2 части иодюра 4 ч. крепкого спиртового калийного щелока (1 ч. кали и 3 ч. 90% спирта) и 1 ч. сухого едкого кали в порошке[1]. Это количество щелочи далеко больше требуемого теорией, но при употреблении ее в меньшем количестве получается меньше бутилена и более эфирного продукта (смешанного изобутильного эфира?). Смесь алкогольного щелока с толченым кали находится в колбе, сквозь пробку которой проходит нижний конец обратно поставленного холодильника и трубка от воронки с краном, через которую не вдруг, но довольно быстро приливается иодюр. Реакция начинается при малом нагревании и продолжается сама собой. Под конец, для выделения всего бутилена, приходится кипятить смесь несколько времени. Всего лучше употреблять здесь боковое нагревание, иначе колбы легко лопаются, вследствие того, что осадок избыточного кали и иодистого калия пристают к их дну. Бутилен, промытый сначала спиртом, потом водой, собирается в газометр. Получается его от 10 до 11 литров из 100 граммов иодюра, т. е. около 80—90 процентов теоретического количества. В промывном спирте каждый раз собирается немного эфирного продукта, который может быть выделен водой. Для превращения бутилена в триметилкарбинол посредством серной кислоты необходимо было найти возможность поглощать бутилен кислотой, настолько разведенной, чтобы образование маслообразных продуктов (уплотнение бутилена?) было избегнуто. Цель достигается значительным увеличением поглощающей поверхности, при употреблении

смеси из 3 ч. крепкой кислоты и 1 ч. воды. Смесь эта, при простом пропускании в нее бутилена, почти вовсе не поглощает его, но поглощение совершается довольно легко в описываемом снаряде. Снаряд имеет вид вертикально стоящего либиховского холодильника: в 5—6 дециметр. длиною внутренняя его трубка, шириной около центиметра во внутреннем поперечнике, наполнена крупно толченым стеклом. Оба конца этой трубки закрыты каучуковыми пробками. Сквозь нижнюю пробку проходят две тонких трубочки. Первая из трубочек, приводящая газ, проникает в массу толченого стекла на дециметр от трубки, конец второй трубочки, служащей для постоянного стока кислоты, поглотившей бутилен, находится внутри снаряда наравне с внутренней поверхностью пробки; вне снаряда эта последняя трубочка загибается кверху и, приподнявшись приблизительно на 8 центиметров, загибается немного книзу; оканчиваясь коротким крючком. Таким образом она во все время опыта остается наполненная жидкостью и не пропустит газа. Сквозь верхнюю пробку проходит трубка, служащая для отвода непоглощенных газов, и конец трубчатой воронки, снабженной краном, сквозь которую медленно, по каплям, постоянно протекает кислота, смачивающая весь столб толченого стекла. Бутилен пропускается в снаряд высушенный, медленной струей; во все время поглощения в снаряде циркулирует охлаждающая вода. При таком расположении опыта, кислота указанной выше концентрации поглощает бутилен почти сполна: при обработке приблизительно $8^1/_2$ литров бутилена в шаровом снарядике, содержащем концентрированную иодоводородную кислоту и соединенном с отводящей трубкой поглотительного снаряда, образовалась только капля иодюра, а между тем известно, что бутилен чрезвычайно легко превращается в него.

Маслообразных продуктов почти не образуется. Хорошее охлаждение составляет здесь весьма существенное условие; при поглощении бутилена серной кислотой происходит значительное выделение тепла, а при повышении температуры

тотчас образуется масло. Если даже нагревать кислоту указанной концентрации, поглотившую бутилен, то из нее тотчас всплывает нерастворимый слой. Поэтому хорошо заставлять ее капать из снаряда прямо в воду и вообще разводить значительным количеством воды, прежде перегонки. Триметилкарбинол легко получают из разведенной кислой жидкости, отгоняя, фильтруя получающийся водный раствор триметилкарбинола (для отделения небольшого количества масла) сквозь мокрую фильтру и насыщая его поташем. Из $8^1/_2$ литров бутилена получилось таким образом 20 грамм триметилкарбинола, высушенного на поташе. Из достаточно чистого изобутильного алкоголя должно получаться этим способом, по расчету, около 50 процентов триметилкарбинола.

Для получения валериановой кислоты $C(CH_3)_3COOH$ [2] начаты опыты.

С.-Петербург, 5 марта.

17

О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Статья первая)

Журнал Русского химического общества, 1870, *2*, 187—205

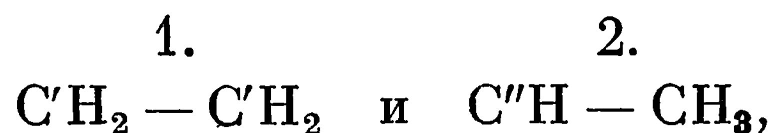
Учение о химическом строении предельных углеродистых соединений установилось; факты и теоретические представления находятся здесь почти всегда в полном согласии. Между тем, понятия о химическом строении непредельных органических веществ и даже простейших из них, углеводородов, остаются шаткими.

Взгляды химиков на этот предмет еще разделены, и фактов вообще недостаточно для того, чтобы окончательно остановиться на том или другом воззрении. Смотря по различию воззрений, для известной эмпирической формулы представляется теоретически возможным различное число разных случаев строения непредельной частицы.

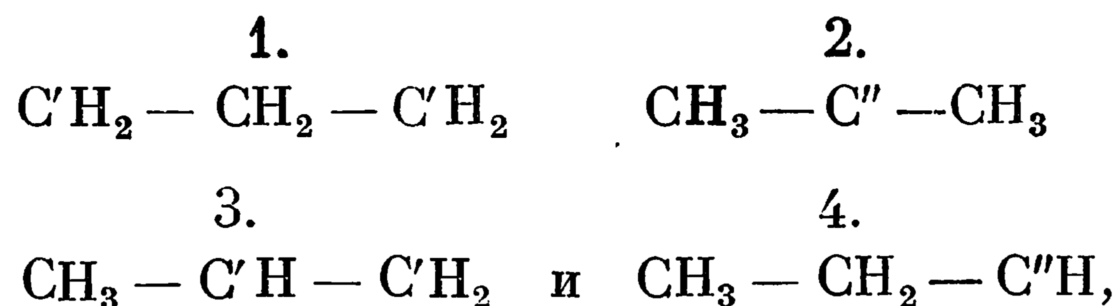
Предположения, принимавшиеся за основу суждений о химическом строении непредельных веществ, сводятся к следующим четырем категориям: 1) не прибегая к понятию о так называемой двойной или тройной связи между углеродными паями, можно допустить, что часть сродства их остается вполне свободной и что этого свободного сродства может находиться у известных паев углерода не только по д в е, но также и по о д н о й единице; 2) можно принять, что у пая углерода могут оставаться действительно свободными не иначе как д в е единицы сродства (подобно тому, как это приходится допустить в окиси углерода); в противном случае углеродные паи вступают между собой в двойную (или тройную) связь или образуют так

называемую замкнутую группировку, которая возможна для всякого числа углеродных паев, начиная с трех; 3) непредельность частицы условливается всегда тем, что известный пай или некоторые паи углерода находятся в ней (как в окиси углерода) в двуатомном состоянии, и непредельных соединений с другим строением не существует вовсе; 4) свободным сродством в полном смысле слова непредельные углеродистые вещества (за исключением окиси углерода) не обладают вовсе, но известные паи углерода находятся в них связанными между собой вдвойне или втройне; замкнутая группировка едва ли возможна менее чем для шести паев углерода[1].

По первому из этих предположений, для формулы этилена C_2H_4, являются теоретически возможными два случая строения:



для формулы пропилена C_3H_6 — четыре случая строения:

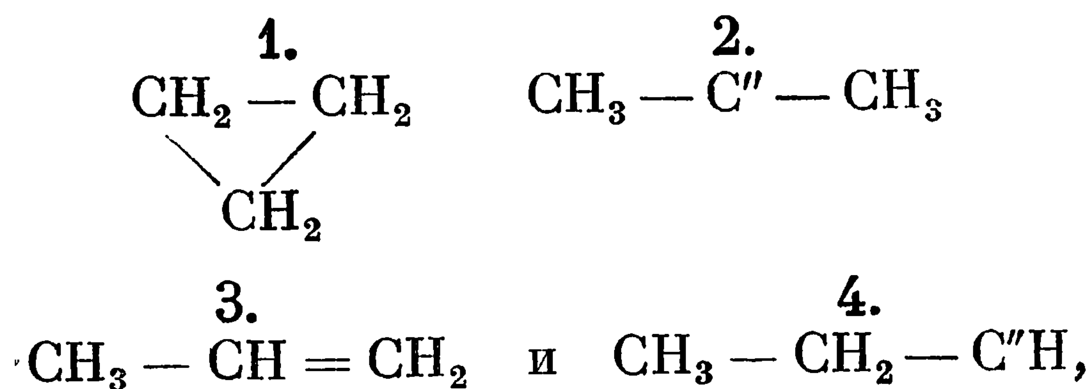


а для формулы бутилена — девять случаев строения.

По второму предположению, случаи строения для формулы C_2H_4 будут:



для формулы C_3H_6 возможны:



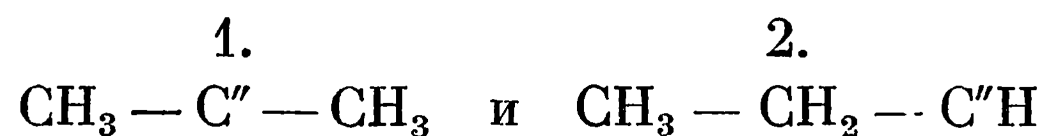
а для формулы C_4H_8 представляются возможными восемь случаев строения.

Третье предположение допускает возможность одного случая строения для этилена:



$$CH_3 - C''H,$$

двух случаев для пропилена:



1. $CH_3 - C'' - CH_3$ и 2. $CH_3 - CH_2 - C''H$

и трех случаев для бутилена.

Наконец, четвертое предположение приводит к одной формуле для этилена:



$$CH_2 = CH_2,$$

к одной — для пропилена

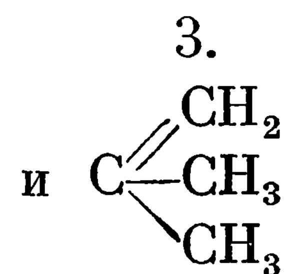


$$CH_3 - CH = CH_2$$

и к трем для бутилена



1. $CH_3 - CH = CH - CH_3$ 2. $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$



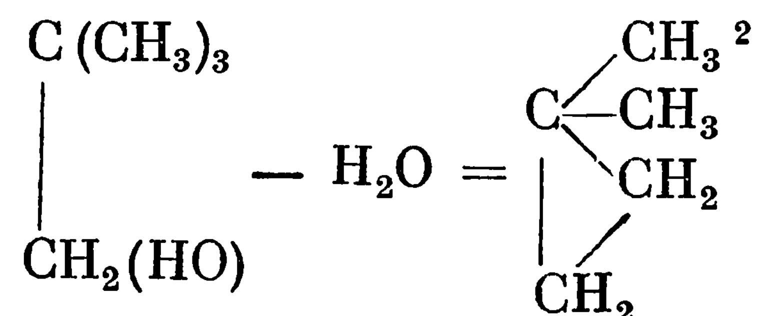
3. и $C(=CH_2)(CH_3)(CH_3)$

Третье из приведенных предположений опровергается фактами, напр. существованием бутилена $C\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{CH_2}$, в строении которого едва ли можно сомневаться. Нет, в то же время, ни одного достоверного факта, доказывающего необходимость допустить первое или второе предположение. Четвертое предположение, напротив, является покамест достаточным для

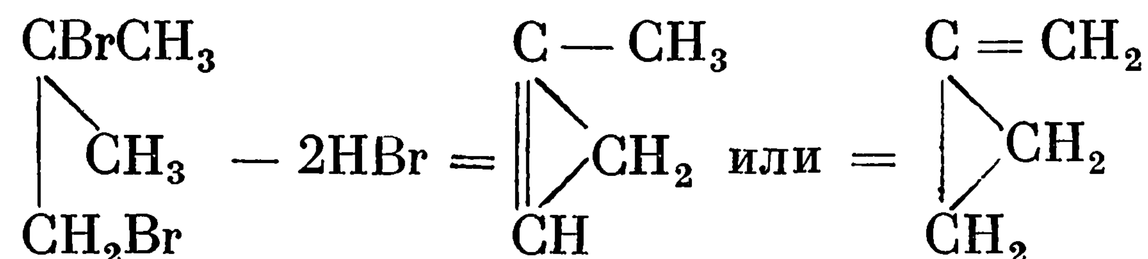
объяснения всех хорошо обследованных случаев изомерии *; достоверных фактов, противоречащих ему, нет, и случилось, что данные, казавшиеся с ним несогласными, объяснились в его пользу при более точном исследовании. Таким образом приходится признать это последнее (4-е) предположение наиболее соответствующим современному состоянию фактических знаний, — годным для того, чтобы руководиться им при теоретических суждениях об изомерии непредельных углеродистых частиц, и заслуживающим ближайшего рассмотрения и опытной поверки. Для последней цели важно проследить на опыте те следствия, которые из этого предположения вытекают. На некоторые из них, повидимому, не обращалось до сих пор достаточного внимания, а между тем эти следствия не согласуются с некоторыми из общепринятых понятий. Так, напр., привыкли думать, что каждый одноатомный предельный алкоголь, потерею воды — а его галоидангидрид потерей галоидоводородной кислоты, способны превращаться в углеводород ряда C_nH_{2n}; привыкли полагать также, что галоидные соединения этих углеводородов, напр., $C_nH_{2n}Br_2$, выделяя 2HBr, дают углеводороды ряда C_nH_{2n-2}. То и другое превращения должны однакоже иметь место только для видоизменений известного строения и быть невозможными для видоизменений другого определенного строения, если только вышеприведенное (4-е) предположение справедливо. В самом деле, по этому предположению, видоизменение первичного амильного алкоголя, пока еще не полученное $\begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2(HO) \end{array}$, не должно быть в состоянии превращаться в углеводород C_5H_{10} без изменения порядка

* Исключая те, где появляется оптическая деятельность и где мы встречаемся уже не с простым различием химического строения (принимая это выражение в нынешнем смысле, при котором суждение о положении атомов в пространстве остается пока в стороне), а с рядом явлений другой категории.

в взаимной связи углеродных паев. Реакция эта повела бы к образованию замкнутой группировки из трех паев угля:



Переход к кротонилену C_4H_6 от видоизменения бутилена $C{(CH_3)_2 \atop CH_2}$ должен быть также возможен не иначе, как с изменением углеродной группировки $C(C)_3$. В противном случае здесь образовалась бы также особая замкнутая группа:



Этот последний случай я выбрал предметом исследования. Он казался тем интереснее, что факты, повидимому, говорили в пользу возможности превращения. В самом деле, кротонилен был, как известно, получен Каванту (Caventou) из бутилена, приготовленного посредством разложения паров обыкновенного амильного алкоголя возвышенной температурой, а моими прежними опытами доказано, что между углеводородами, получаемыми этим путем, именно присутствует бутилен $C{(CH_3)_2 \atop CH_2}$ *. Бутилен этот я буду называть *изобутиленом*[3].

Материалом для первых опытов послужило мне небольшое количество изобутильного алкоголя (алкоголь брожения), кипевшего от 105 до 110°. Он превращен был в иодюр, а этот

* Ann., 1868, *145*, 277.

последний в изобутилен способом, уже описанным мною *. Бромистый изобутилен приготовлялся приливанием рассчитанного приблизительно количества брома в склянки определенной вместимости, наполненные изобутиленом. Полученный бромюр превращался в однобромленный изобутилен C_4H_7Br посредством концентрированного спиртового щелока кали. Получаемое здесь определенное видоизменение C_4H_7Br я назову *бромистым изокротилом*, именем, указывающим, с одной стороны, на его отношение к кротоновым кислотам по эмпирическому составу, с другой — на происхождение из изобутилена и от изобутильного алкоголя. Действие щелока на бромистый изобутилен начинается легко, при небольшом подогревании, и продолжается само собою, с значительным выделением тепла и массы бромистого калия. Щелочная жидкость разбавлена была водой до полного осаждения масла, которое, затем, было отделено, промыто водой и подвергнуто дробной перегонке. Далеко бо́льшая часть его, собранная при 88°—92°, дала при анализе следующие результаты:

0,4120 гр. вещества, сожженного с хромокислым свинцом, произвели 0,5430 гр. углекислоты и 0,1895 гр. воды.

0,5855 гр. вещества при нагревании в запаянной трубке до 150° с азотнокислым серебром и азотной кислотой дали 0,8065 гр. бромистого серебра.

В процентах:

Опыт	Теория для C_4H_7Br
C = 35,94	35,56
H = 5,11	5,18
Br = 58,62	59,26

Бромистый изокротил представляет бесцветную жидкость тяжеле воды, нерастворимую или почти нерастворимую в ней

* См. этот Журнал, 1870, стр. 106.—Пользуюсь случаем, чтобы исправить ошибку, вкравшуюся в ту заметку на стр. 107: для приготовления бутилена берется не 1 ч., а $^1/_2$ ч. сухого едкого кали в порошке.

и перегоняющуюся без разложения *. Запах его, особый ароматический слегка едкий, напоминает несколько запах аллильных соединений. Сырой, только что осажденный водой, бромистый изокротил обнаруживает большую едкость запаха, что условливается преимущественно присутствием труднее летучей примеси, которая большей частью удаляется перегонками.

Одна часть полученного таким образом анализированного бромистого изокротила запаяна была в трубку с самым концентрированным спиртовым раствором едкого кали, другая — с раствором алкоголята натрия такой концентрации, что при обыкновенной температуре он застывал сполна в кристаллическую массу. При нагревании в водяной бане, в обеих трубках, в течение первых же часов, выделилось незначительное количество бромистых металлов, но потом разложение почти остановилось. Образования газов или весьма летучего вещества (кротонилен кипит по Каванту около +18°) замечено не было. Трубка с алкоголятом натрия была случайно утрачена, а в трубке с спиртовым щелоком кали, после 2—3 суточного нагревания, бо́льшая часть бромюра найдена неизменною.

Эта порция бромистого изокротила, после осаждения водою, промыта, высушена, очищена перегонкою с термометром и запаяна снова с кристаллизующимся раствором алкоголята натрия. При нагревании до 110°—115° в течение 12—15 часов, выделилось мало бромистого натрия; тогда температура повышена до 130°, причем в течение около 12 часов произошло полное разложение. В трубке было небольшое количество газа, горевшего мало светящим пламенем; образования чего-либо, похожего на кротонилен, замечено не было. При смешении спиртового раствора с водою всплыло на поверхность значительное количество эфирного продукта, по объему приблизительно

* Летучесть без разложения и точка кипения указывают, что тело это не тождественно с C_4H_7Br, полученным Иаффе (Iaffé) при нагревании калийной соли бромюра ангеликовой кислоты с водой. Точка кипения найдена Иаффе около +97°.

равное употребленному бромюру. Тело это не содержало более брома. Промытое и высушенное на хлористом кальции, оно подвергнуто было перегонке с термометром, при которой почти все количество его перешло при 92°—94°. Тело, собранное при этой температуре, подвергнуто было сожиганию с хромокислым свинцом и найдено имеющим формулу $C_6H_{12}O$.

0,1505 гр. вещества дали 0,4000 гр. углекислоты и 0,1610 гр. воды.

В процентах:

Опыт	Теория для $C_6H_{12}O$
C = 72,42	72,00
H = 11,88	12,00

Вещество представляет смешанный *этил-изокротильный эфир*. Позже, по приготовлении нового большего количества этого тела (см. ниже), я поверил его натуру действием иодоводорода. При нагревании до 100° в запаянной трубке с дымящейся иодоводородной кислотой, эфир этот дал тяжелый иодюр, заключавший иодистый этил. Последний был узнан по запаху, по температуре кипения и по запаху уксусного эфира, который он произвел при нагревании в трубке с уксуснокислым серебром.

Этил-изокротильный эфир $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_7\end{matrix}\right\}O$ представляет бесцветную, удобоподвижную жидкость легче воды, одаренную особым, довольно слабым характеристическим не едким запахом, напоминающим запах эфира и продуктов сухой перегонки жиров. На аммиакальный раствор серебра этил-изокротильный эфир не действует, также и на концентрированный раствор двусернистокислого натрия; с бромом он вступает легко в прямое соединение. Реакция эта идет весьма энергично, бром исчезает с шипением, и образуется тяжелое масло, имеющее острый запах $C_6H_{12}Br_2O$. Формула эта выводится из количественного определения брома, присоединяемого эфиром.

1) 0,2860 гр. эфира, при прибавлении брома до тех пор, пока обесцвечивание наступало быстро, присоединили 0,4480 гр. брома.

2) 0,3030 гр. эфира, при прибавлении брома до начала заметного выделения бромоводорода, присоединили 0,4940 гр. брома.

Отсюда содержание брома в процентах:

	Опыты		Теория для формулы $C_6H_{12}Br_2O$
	1	2	
Br =	61,03	61,98	61,54

После этих опытов я приступил к повторению их в больших размерах. Материалом служил изобутильный алкоголь, который подвергнут был дробным перегонкам до тех пор, что количество жидкости, переходившей ниже 105° и выше 110°, сделалось ничтожным. Значительно бóльшая часть алкоголя, собранного при 105°—110°, кипела при 106°—107°. Натура его была поверена тем, что изобутилен, из него приготовленный, превращен был серной кислотой в триметилкарбинол*. Бромистый изобутилен получался частью пропусканием углеводорода в бром, частью приливанием рассчитанного приблизительно количества брома в бутыли, наполненные изобутиленом. Превращение сырого промытого бромюра в бромистый изокротил происходило в колбе, снабженной обратно поставленным холодильником и содержавшей избыток концентрированного спиртового щелока кали. Бромистый изобутилен приливался к подогретому предварительно щелоку, тонкой струей, чрез трубчатую воронку, снабженную краном. Смесь при этом доходит до кипения и сначала густеет от выделяющейся массы бромистого калия, а потом снова разжижается вероятно вследствие растворения бромистого калия водой, образующейся в реакции. По окончании приливания бромистого изобутилена, смесь была прокипячена в течение нескольких минут и потом разбавлена водой. Точка кипения значительной части осадившегося масла, промытого

* См. этот Журнал, 1870, *2*, 107.

и высушенного, оказалась лежащей еще выше 100°. Эта труднее летучая часть подвергнута была снова кипячению с спиртовым калийным щелоком в течение получаса, после чего, осадив водой и проч., удалось выделить новое количество более летучего продукта. При новой обработке щелоком жидкости, оставшейся при этой последней перегонке, точка кипения ее больше почти не понижалась, так что около $\frac{1}{3}$ всего количества сырого продукта не представляло бромистого изокротила. Впрочем, бромистый изокротил легко отделяется дробной перегонкой. Он собран был при 89°—92°; бóльшая часть его переходила при 91° *. Вещество не было однако совершенно чисто; определение в нем брома, по способу Кариуса, дало следующий результат:

Из 0,3445 гр. вещества получено бромистого серебра 0,4735 гр

В процентах:

Опыт	Теория для C_4H_7Br
Br = 58,49	59,26

Значительная часть полученного бромистого изокротила подвергнута была превращению в этил-изокротильный эфир посредством кристаллизующегося раствора алкоголята натрия.

* Эта температура кипения, вместе с некоторыми другими, напоминает об осторожности, с которою следует руководиться аналогиями, когда влияние химического строения тел не может быть принято в расчет: бромистый винил, кипящий при +23°, и бромистый этил, кипящий при +38°; иодистый аллил (т. кип. 101°) и иодистый изопропил (т. кип. 89°); бромистый изокротил (т. кип. 91°) и бромистый изобутил (т. кип. 92°, по Чапману и Смису),— все, взятые попарно, представляют одну и ту же разность эмпирического состава, но разности их температур кипения крайне различны.— Какое важное влияние имеет строение на летучесть, видно и из того, что изомеры диэтил (т. кип. +1° приблизит.) и триметилформен [4] (т. кип.— 17°), — водородистый амил из алкоголя брожения [5] (т. кип. около +30°) и тетраметилформен [6] (т. кип. +9,5°) обнаруживают разность температур кипения приблизительно ту же, которую привыкли принимать для соседних членов в некоторых гомологичных рядах.

Нагревание происходило в запаянных трубках, причем температура случайно возвышалась до 170°.—Отдельные порции того же бромюра запаяны были: 1) с кристаллизующимся раствором алкоголята натрия, 2) с концентрированным спиртовым щелоком кали, 3) с возможно концентрированным водным раствором едкого кали и 4) с порошком сухого едкого кали. В трубках 1 и 2 не произошло полного разложения при нагревании до 100° в течение недели: вещество, осажденное водой из трубки с алкоголятом, было еще тяжеле воды, а из трубки с спиртовым щелоком кали хотя и получилось масло легче воды, но еще заключавшее значительное количество брома, присутствие которого было открыто нагреванием части тела с азотнокислым серебром и азотной кислотой в запаянной трубке. Ни в первой, ни во второй трубках не было газа и не замечалось присутствия летучего углеводорода. В трубке с водным щелоком кали, при нагревании в течение нескольких дней, не было или почти не было действия ни при 100°, ни при 130°. В трубках с сухим едким кали произошло полное разложение в водяной бане в течение нескольких часов. При открывании этих последних трубок, предварительно охлажденных, выделился газ, горящий не очень светлым пламенем, не производивший осадка в аммиакально-серебряном растворе и не поглощавшийся бромом. Сообщив их с сильно охлажденным приемником и подогревая, не удалось отогнать никакого продукта. Щелочная масса заключала соль летучей кислоты и, при растворении в воде, отделяла несколько бурого густого масла, не способного улетучиваться сполна и заключавшего смолообразное вещество. Опыты эти над действием сухого едкого кали мне казались нелишними по отношению к вопросу об образовании кротонилена: можно было предполагать, что бромистый изокротил, при нагревании со щелочами в присутствии спирта, не дает этого углеводорода только по причине большей склонности к обмену брома на группу $(C_2H_5)O$, чем к выделению бромоводорода, и что эта последняя реакция может совершиться в отсутствии спирта.

Из нескольких трубок, содержавших бромистый изокротил с алкоголятом натрия и нагретых, как было сказано, до высокой температуры, получено было значительное количество этил-изокротильного эфира. Промытый и высушенный эфир этот начал кипеть уже при незначительном нагревании, но потом температура кипения быстро повысилась до 80° и более. Дробной перегонкой эфир был освобожден от весьма летучей примеси, понижавшей точку кипения в начале перегонки. Количество этой примеси было крайне незначительно в сравнении с количеством эфира, и натура ее осталась поэтому неопределенной. Немудрено, что ее образование произошло на счет примеси, находившейся в бромистом изокротиле и даже перешедшей в него, быть может, из самого изобутильного алкоголя, который, без сомнения, нельзя довести до абсолютной чистоты одними дробными перегонками. На неполную чистоту бромистого изокротила указывает и то обстоятельство, что при действии на него щелочных алкогольных растворов в водяной бане, с самого начала скоро выделяется немного бромистого металла, а потом реакция останавливается или, по крайней мере, становится крайне медленной. Именно такой бромюр, обработанный щелоком при 100°, а потом выделенный и очищенный перегонкой, дал при первом опыте эфир, начинавший кипеть не ниже 80°, а отсюда становится вероятным, что примесь в бромюре, наиболее легко разлагаемая щелочью, и есть тот материал, на счет которого образовался весьма летучий продукт.

Чтобы разъяснить этот вопрос, новое количество того же самого бромистого изокротила (т. кип. 89°—92°), который употреблен был для опыта, давшего нечистый эфир, запаяно было в трубку с спиртовым щелоком кали и подвергнуто нагреванию в водяной бане, в течение суток. В трубке осело немного бромистого калия. Масло, выделенное из ее содержимого водой, промытое и высушенное, было подвергнуто перегонке, причем отделились от него, насколько можно было заметить при малом количестве вещества, следы жидкости, кипевшей значительно ниже бромистого изокротила. Очищенный таким образом бро-

мюр был превращен алкоголятом натрия в этил-изокротильный эфир, и в этом последнем не замечено следов летучей примеси.

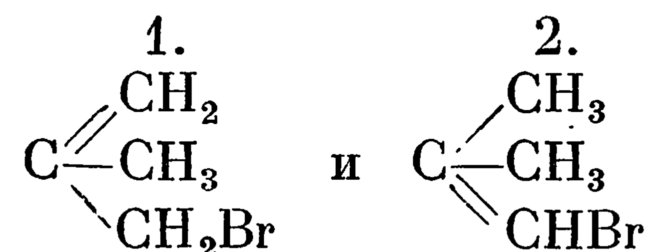
С другой стороны, для избежания влияния тех примесей, которые могли заключаться в изобутильном алкоголе, был приготовлен изобутилен из иодангидрида триметилкарбинола, полученного синтетически из хлористого ацетила и цинкметила. Изобутилен этот соединен с бромом таким образом, что он притекал из газометра, по мере поглощения, в склянку, в которую в то же время приливался по каплям бром через трубчатую воронку с краном. Поглощение изобутилена идет таким образом быстрее и чище, чем при способах, описанных выше; бромистоводородной кислоты не образуется вовсе. Хотя здесь не происходило продуктов обромления, но бромистый изокротил, полученный из этого бромистого изобутилена, оказался тем не менее содержащим не мало примеси, одаренной довольно высокой точкой кипения и едким запахом. Примесь эта не могла быть удалена кипячением с спиртовым щелоком кали в течение около часа. Такое обстоятельство заставляет предполагать, что здесь постоянно имеет место образование особых продуктов, появление которых зависит быть может от полимеризации. Бромистый изокротил последнего приготовления, при обработке алкоголятом натрия, дал этил-изокротильный эфир, в котором также не замечено следов легко летучей примеси.

Количества веществ, которые служили для последних двух опытов над происхождением эфира, не были достаточно велики для того, чтобы допустить решительное заключение, и я надеюсь со временем повторить их. Эти опыты делают однако очень вероятным, что образование легко летучей примеси, найденной в этил-изокротильном эфире при приготовлении его в значительном количестве, происходило на счет посторонних веществ, примешанных к бромистому изокротилу. Наконец, если отвергнуть это объяснение и даже допустить, что легко летучая примесь представляла кротонилен, то все-таки не подлежит сомнению, что переход от бромистого изокротила (а следовательно, и от изобутилена) к кротонилену никак не представляет

нормального превращения этих тел: бромистый изокротил довольно легко обменивает свой бром на алкогольный остаток $(C_2H_5)O$, но не склонен выделять элементы бромоводорода.

Результаты эти, подтверждающие теоретическое предположение (4), приведенное в начале этой статьи, находятся в совершенном противоречии с наблюдениями Каванту. Противоречие объясняется впрочем, быть может, тем, что Каванту имел под руками смесь изомерных бутиленов. Он работал с углеводородами, приготовленными разложением амильного алкоголя возвышенной температурой, а мои опыты хотя и доказали присутствие изобутилена между этими углеводородами, но не ручаются за отсутствие тут других бутиленов. Между тем нет причины думать, чтобы эти другие бутилены были не способны превращаться в кротонилены.

Для бромистого изокротила возможны два случая строения:

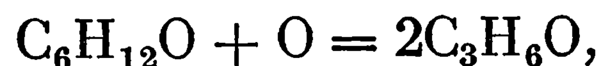


Определить, которая из этих формул принадлежит ему, было бы легко, если бы удалось его перевести двойным разложением в изокротильный алкоголь. В первом случае алкоголь должен был бы иметь первичный характер и превращаться окислением в метакриловую кислоту Франкланда и Дуппа; во втором случае он представил бы вторичный алкоголь особого еще неизвестного рода. С целью приготовить алкоголь из бромюра сделано было несколько опытов. Для перехода к нему чрез уксусный эфир я пробовал нагревать бромистый изокротил в запаянной трубке с уксуснокислым калием и спиртом, назначавшимся для растворения обоих тел. Опыт этот покамест не привел меня к цели: при нагревании до 130°—150°, в течение

нескольких дней, не было заметного разложения, а при большем возвышении температуры трубку взорвало.— Также не удается получить алкоголя и при действии влажной окиси серебра. При нагревании бромистого изокротила с свеже осажденной окисью серебра и водой, реакция происходит уже при 100°, и еще легче при температуре 110°—115°. Она состоит не в двойном разложении, а в выделении брома и окислении углеводородного остатка; по окончании ее в трубке находится водный раствор серебряной соли, восстановленное порошковатое серебро и бромистое серебро, стенки трубки являются частью покрытыми темным зеркальным слоем металла. Такое направление реакция имеет с самого начала и также в том случае, когда бромюр употреблен в избытке.— Наконец, испытано еще было действие разведенной серной кислоты на этил-[изо]кротильный эфир, в том предположении, что здесь могло бы произойти распадение на алкоголи этильный и изокротильный. Опыт этот привел к неожиданному результату. Этил-изокротильный эфир не изменяется при нагревании с водой до 130°—150° в течение полусуток, но если прибавить несколько капель серной кислоты, то при тех же условиях происходит совершенное изменение: маслообразный слой несколько буреет и объем его значительно уменьшается. При перегонке всей смеси переходит легко летучее вещество, растворимое в воде, и немного трудно летучего масла, имеющего особый запах; в остатке находится бурое смолистое вещество. Два последние продукта весьма сходны с теми, которые образуются при действии сухого едкого кали на бромистый изокротил.— Из водного дестиллята выделяется поташем жидкость, кипящая около 60° и представляющая, судя по этой температуре кипения, по запаху и по способности давать кристаллическое соединение с двусернисто-кислым натрием,— не что иное, как обыкновенный ацетон.— Чем менее употреблено серной кислоты, тем менее, повидимому, происходит в этой реакции трудно летучих и смолистых веществ. Превращение это, где ацетон — тело, заключающее две метильных группы,— происходит вероятно на счет изокротила,

говорит, повидимому, в пользу строения $(C_4H_7)' = \left[C\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH\end{matrix}\right]'$.

Хотя отношение между этил-изокротильным эфиром и ацетоном может быть выражено простым равенством



$$C_6H_{12}O + O = 2C_3H_6O,$$

но я сомневаюсь, чтобы реакция происходила на самом деле так просто, и считаю ее настолько интересной, что надеюсь возвратиться к ней впоследствии.

Не получив алкоголя, я решился познакомиться ближе с продуктами окисления бромистого изокротила и этил-изокротильного эфира в надежде, что эти продукты могут дать некоторое указание на строение изокротильной группы. Бромюр и эфир были подвергнуты действию двухромокислого калия с серной кислотой, и в то же время определены ближе кислые продукты действия сухого едкого кали и окиси серебра на бромюр. Для окисления бромистого изокротила была употреблена смесь из 3 ч. двухромокислого калия, 1 ч. серной кислоты и 3 ч. воды, а для окисления эфира — та же смесь с прибавкой еще 1 ч. воды. Несмотря на такую значительную концентрацию окисляющей смеси, окисление шло в обоих случаях очень медленно: после многих часов кипячения в колбах, снабженных обратно-поставленными холодильниками, часть того и другого тела еще оставалась неизмененной. Из холодильника снаряда, содержавшего эфир, во все время кипячения, выделялось несколько углекислоты, а из отогнанного еще неизмененного эфира удалось извлечь водой следы жидкости, дававшей с двусернистокислым натрием кристаллическое соединение и представлявшей конечно ацетон. Водный раствор продуктов окисления был отделен отгонкой, причем к остатку прибавлялась по нескольку раз вода, и перегонка была начинаема снова. Оба водные отгоны были кислы; дестиллят, полученный окислением бромюра, содержал не мало свободного брома. Этот последний по насыщении жидкости углекислым

натрием был осажден азотнокислым серебром, а отфильтрованный раствор выпарен и подвергнут новой перегонке с раствором фосфорной кислоты. Отгон этот, вместе с тем, который был получен окислением эфира, оба нейтрализованы содой, сгущены выпариванием и подвергнуты дробному осаждению азотнокислым серебром. Таким образом получено два обращика соли, происходившей от бромюра, и пять обращиков от эфира. Все эти осадки, по растворении в кипящей воде, кристаллизовались в характеристической форме уксуснокислого серебра и действительно были признаны за уксусное серебро.

Соли, происходящие из этил-изокротильного эфира:

1) 0,1925 гр. 1-й перекристаллизованной порции оставили при прокаливании 0,1245 гр. серебра.

2) 0,4400 гр. последней (5-й) порции неперекристаллизованной дали 0,2830 гр. серебра *.

Соли из бромистого изокротила, некристаллизованные:

3) 0,1285 гр. 1-й порции оставили 0,0825 гр. серебра.

4) 0,1980 гр. 2-й порции оставили 0,1270 гр. серебра.

В процентах:

	Опыты				Теория для $C_2H_3AgO_2$
	1	2	3	4	
Ag =	64,67	64,31	64,20	64,16	64,67

Изоктротильная группа дает, следовательно, при окислении хромовой кислотой, только одну уксусную кислоту, и это содержание также повидимому подтверждает формулу строения изокротила $C\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{CH'}$. Механизм окисления вероятно таков, что сначала отпадает и окисляется отдельно пай угля, находящийся в состоянии двойной связи с группой $C(CH_3)_2$, а эта последняя в свою очередь распадается при окислении, подобно ацетону. Часть уксусной кислоты, получаемой из эфира,

* Числа, полученные при прокаливании 2-, 3-й и 4-й порций, ведут почти к тем же результатам. Я считаю излишним приводить их здесь.

образуется без сомнения на счет этильной группы. Впрочем вопрос о строении изокротила еще нельзя считать решенным.

Для исследования продуктов окисления, образующихся при действии влажной окиси серебра на бромистый изокротил, водный раствор серебряной соли, получаемый в этой реакции, был выпарен досуха и оставшаяся серебряная соль, довольно легко растворимая в горячей воде, перекристаллизована. При охлаждении горячего раствора она осела в неявственных зернистых кристаллах. Из маточного щелока, при выпаривании под колоколом воздушного насоса, получена вторая порция соли. Наконец, отделенная от раствора масса бромистого и металлического серебра прокипячена была с раствором углекислого натрия, отфильтрованная жидкость нейтрализована азотной кислотой, сгущена выпариванием и осаждена раствором азотнокислого серебра. Таким образом получилась третья небольшая порция серебряной соли. Первый из этих обращиков, кристаллизованный, подвергнут анализу, а во втором и третьем определено содержание серебра.

1) 0,2635 гр. кристаллизованной соли при сожжении с окисью меди в струе воздуха, в платиновой лодочке, дали 0,2190 гр. углекислоты, 0,0805 гр. воды и оставили 0,1515 гр. серебра.

2) 0,1085 гр. соли, полученной выпариванием маточного раствора, дали 0,0625 гр. серебра.

3) 0,0735 гр. соли 3-го обращика оставили при прокаливании 0,0410 гр. серебра.

В процентах:

	Опыты			Теория	
	1	2	3	для $C_4H_7AgO_2$	для $C_4H_5AgO_2$
C =	22,66	—	—	24,61	24,87
H =	3,39	—	—	3,59	2,59
Ag =	57,49	57,60	55,78	55,38	55,95

Цифры эти указывают, что соль принадлежала главным образом бутириновой или, вернее, изобутириновой кислоте, заключающей ту же группировку $C(C)_3$, которая находится

в изокротиле. Вероятно к ней было примешано уксуснокислое серебро, образовавшееся вследствие дальнейшего окисления избытком окиси серебра. Состав соли менее близок к кротонокислому, чем к бутиринокислому серебру. Притом, если бы произошло одно из видоизменений кислоты $C_4H_6O_2$, то это была бы вероятно кислота метакриловая, содержащая группировку $C(C)_3$ и дающая, как известно, эфир, одаренный сильным запахом старых грибов. Небольшое количество солей, оставшихся от анализов, нагретое в трубке с каплей иодистого этила, не распространяло однакоже такого запаха, а обнаружило явственный запах бутиринового (или изобутиринового) эфира. Согласно этим данным, действие окиси серебра на бромистый изокротил может быть выражено уравнением:



$$C_4H_7Br + 2Ag_2O = C_4H_7AgO_2 + AgBr + Ag_2.$$

Для определения натуры кислых продуктов, образовавшихся при действии сухого едкого кали на бромистый изокротил, водный раствор щелочной массы был пересыщен серной кислотой и подвергнут перегонке. Кислый дестиллят, нейтрализованный содой, сгущенный выпариванием и осажденный постепенно азотнокислым серебром, дал три порции серебряной соли. Первый осадок был подвергнут анализу, а в двух последних определено серебро.

1) 0,2155 гр. первого осадка соли, при сожигании в платиновой лодочке, дали 0,2460 гр. углекислоты, 0,0890 гр. воды и оставили 0,1070 гр. металлического серебра.

2) 0,2560 гр. 2-го осадка соли дали при прокаливании 0,1430 гр. серебра.

3) 0,3450 гр. 3-го осадка соли оставили 0,1985 гр. серебра.

В процентах:

	Опыты			Теория	
	1	2	3	для $C_6H_{11}AgO_2$	для $C_5H_9AgO_2$
C =	31,13	—	—	32,28	28,70
H =	4,58	—	—	4,93	4,30
Ag =	49,65	55,86	57,73	48,88	51,67

Близость цифр, полученных при анализе первого осадка, к тем, которые отвечают составу капронокислого серебра, представляет весьма странный факт. Он должен остаться без пояснений впредь до дальнейших исследований. Во втором и третьем осадках могло находиться или бутиринокислое (изобутиринокислое) серебро или смесь солей высших и низших кислот.

В заключение я позволю себе сообщить несколько опытов, относящихся также к вопросу о строении непредельных углеводородов, но давших отрицательные результаты. Опыты эти имели целью образовать синтетически пропилен определенного строения.

Так как иодистый метилен при отнятии от него иода производит этилен, то можно было предполагать, что эквивалентная смесь иодистого метилена с галоидным соединением этилена, например, $C_2H_4J_2 = CH_2J - CH_2J$, даст при подобных условиях пропилен строения $CH_2 - CH_2 - CH_2 = (CH_2)_3$. Я пробовал употреблять бромистый, иодистый и хлористый этилен, разлагая смесь этих галоидных соединений и иодистого метилена или медью в присутствии воды, или натрием, амальгамой натрия, зерненным цинком, или, наконец, цинковой пылью сухой или с водой. Во всех случаях получался только один этилен; пропилена не образовалось. Опыт с хлористым этиленом, иодистым метиленом и сухой цинковой пылью веден был таким образом, что вещества нагревались в колбе, снабженной обратно поставленным холодильником, и отделявшийся газ, промытый сначала спиртом, потом водой, собирался в газометре. При этих условиях, сначала, при температуре кипения хлорюра, действие происходит медленно, но потом нижний слой цинковой пыли высыхает, и тогда реакция ускоряется. Она имеет место вероятно в том слое массы, где жидкость встречается с цинком, нагретым выше точки ее кипения. Газа получается довольно много, и значительная его часть поглощается бромом, причем образуется масло, которое по точке кипения

и другим свойствам легко было признать за бромистый этилен.

Если синтез пропилена не удавался во всех этих опытах только по причине неспособности частицы $C_3H_6 = (CH_2)_3$ существовать самостоятельно, то следовало ожидать более удачного результата при употреблении хлористого этилидена $CH_3 - CHCl_2$ (одноохлоренного хлористого этила) вместо хлористого этилена. Хлористый этилиден с иодистым метиленом могли бы, казалось, дать обыкновенный нам известный пропилен $CH_3 - CH = CH_2$. Если бы синтез этот удался, то это было бы косвенным доказательством несуществования частицы $(CH_2)_3$.

Однохлоренный хлористый этил, полученный действием хлора на C_2H_5Cl, очищен был дробной перегонкой. Употребленное для опытов тело кипело при 58°—62°. Оно подвергнуто было одно, само по себе, разложению цинковой пылью по способу, описанному выше. Получился газ, горевший зеленоватым пламенем и приблизительно на половину поглощавшийся бромом. Образовавшееся при этом галоидное соединение кипело при 150°—160°, содержало хлор и бром вместе и представляло главным образом тело $C_2H_3ClBr_2$.

0,7955 гр. этого вещества, обработанные по способу Кариуса, дали 1,8170 гр. смеси хлористого и бромистого серебра.

1,4345 гр. этой последней смеси, при обработке хлором, дали 1,1800 гр. чистого хлористого серебра.

Отсюда в процентах:

Опыт	Теория для $C_2H_3ClBr_2$
Br = 72,84	71,91
Cl = 14,15	15,95

Смесь эквивалентных количеств одноохлоренного хлористого этила и иодистого метилена, при разложении цинковой пылью и обработке полученного газа бромом, доставила масло, кипевшее от 130° до 160°. Перегонкой оно разделено было на три доли, из которых первая, собранная до 140°, состояла конечно

главным образом из бромистого этилена и была оставлена без ближайшего исследования; в двух остальных долях определено содержание галоидов.

1) 0,5025 гр. вещества, собранного при 140°—147°, дали 1,1080 гр. смеси хлористого и бромистого серебра.

0,6305 гр. этой смеси доставили, при обработке хлором, 0,5150 гр. хлористого серебра.

2) 0,6915 гр. вещества, собранного от 147° до 160°, дали 1,5695 гр. хлористого и бромистого серебра вместе.

1,0835 гр. смеси дали, при обработке хлором, 0,8930 гр. чистого хлористого серебра.

В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория для $C_2H_3ClBr_2$
Br	72,60	71,71	71,91
Cl	12,33	14,45	15,95

Результаты эти приводят к заключению, что хлористый этилиден и иодистый метилен разлагаются каждый отдельно, и остатки их, по крайней мере, под условиями моих опытов * не соединяются один с другим.

Стоит особенно заметить то различие превращений, которое имеет место, при одинаковых условиях, для галоидных соединений этилена, с одной стороны, и для хлористого этилидена,— с другой. В первых два углеродные пая имеют возможность вступить в двойную связь по удалении галоидов, и два пая галоида этиленных соединений действительно отделяются легко. Хлористый этилиден теряет, напротив, не два пая галоида, а элементы хлороводорода, т. е. именно те два пая, отделение которых дает также паям углерода возможность соединиться вдвойне.

Чтобы решить вопрос об отдельном существовании этилидена $CH—CH_3$, пропилена и бутилена, имеющих строение

* Результат этот условливается быть может различием температур, при которых происходит разложение хлорюра, с одной стороны, и разложение иодюра, с другой.

$(CH_2)_3$ и $(CH_2)_4$ и проч., интересно было бы исследовать продукты электролиза солей изоянтарной кислоты и того видоизменения пировиннокаменной кислоты, которое еще неизвестно и которое имеет строение $CO(HO)—(CH_2)_3—CO(HO)$, а также солей адипиновой кислоты $CO(HO)—(CH_2)_4—CO(HO)$ и проч. Упомянутое видоизменение пировиннокаменной кислоты быть может удастся получить синтетически, по способу Вислиценуса, действуя молекулярным серебром на эквивалентную смесь иодоуксусной кислоты и кислоты иодопропионовой, обладающей строением $CH_2J—CH_2—CO(HO)$.

С.-Петербург, 18 апреля 1870 г.

18

О ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛЕ[1]

Журнал Русского химического общества
1871, *3*, 154—159

При моих прежних работах с триметилкарбинолом, я вообще имел под руками довольно незначительные количества этого вещества, и так как оно трудно получается в совершенно чистом, безводном состоянии,— а малая примесь воды значительно изменяет его физические свойства,— то я до сих пор не имел случая точнее изучить эти последние.

Пользуясь описанным мною в прошлом году способом приготовления триметилкарбинола из бутильного алкоголя брожения, я имел ныне возможность получить, в совершенно чистом состоянии, значительное количество этого редкого тела и счел нужным обратиться прежде всего к более подробному изучению его свойств.

Химически-чистый безводный триметилкарбинол тверд и кристалличен при обыкновенной температуре. Он представляет белую хрупкую массу, состоящую из игольчатых кристаллов и очень похожую на чистый фенол. При медленной кристаллизации — в особенности, при медленном охлаждении триметилкарбинола, содержащего немного воды,— образуются нередко большие прозрачные призмы и таблицы ромбической системы. Более подробное описание таких кристаллов приводится ниже. Хотя кристаллы триметилкарбинола, хорошо образованные, встречаются сравнительно редко, но тем не менее способность его кристаллизоваться весьма значительна: если грамм 100 расплавленного вещества остывают в обыкновенной температуре, то даже при постоянном сбалтывании в жидкости

появляются тонкие иглы в центиметр длиною; 2—3 капли триметилкарбинола, оставленного при комнатной температуре, в закупоренной склянке, застывая, расползаются по стенкам в виде игл в несколько центиметров длиною.— Совершенно безводный триметилкарбинол плавится и застывает при 25°,0—25°,5. Расплавленный в закрытом сосуде и оставленный в покое охлаждаться медленно, он часто остается жидким при обыкновенной температуре. Такой переохлажденный триметилкарбинол мгновенно застывает при сильном сбалтывании.— Малая примесь воды тотчас понижает точку плавления триметилкарбинола, и если на 10 ч. его прибавлена 1 ч. воды, то смесь уже остается жидкой при 0°; она кристаллизуется однакоже при охлаждении смесью снега и соли.— Последние следы воды удерживаются триметилкарбинолом чрезвычайно упорно, а также, повидимому, он легко притягивает влажность из воздуха: кристаллы триметилкарбинола на воздухе очень скоро начинают расплываться.— Чистый сухой триметилкарбинол кипит постоянно при +82,5°; он улетучивается весьма легко и при более низкой температуре, даже тогда, когда находится в твердом состоянии.— Удельный вес триметилкарбинола при +30° найден = 0,7788; коэфициент расширения для 1° в пределах от +30° до + 50° = 0,00136. Принимая тот же коэффициент расширения для температур от 0° до +30°, вычисленный удельный вес триметилкарбинола в жидком состоянии при 0° будет = = 0,8075.

Подобно псевдопропильному алкоголю, триметилкарбинол образует с водой определенное соединение $2C_4H_{10}O + H_2O$. Соединение это кипит постоянно при +80°, т. е. обладает совершенно той же точкой кипения, какую Эрленмейер нашел для псевдопропильного гидрата $2C_3H_8O + H_2O$; при 0° оно сохраняет жидкое состояние, а около —20° застывает в массу тонких белых шелковистых игол. Удельный вес этого гидрата при 0° = 0,8276; его коэффициент расширения для 1° в пределах от 0° до +30° = 0,00108. При смешении триметилкарбинола с водой происходит сжатие: принимая для удельного веса

чистого жидкого триметилкарбинола при 0° цифру, приведенную выше, вычисленный удельный вес при 0° для гидрата $2C_4H_{10}O + H_2O$ будет 0,8247, т. е. разность между вычисленным и найденным удельными весами, зависящая от сжатия, = 0,0029. Еще большее сжатие происходит при смешении триметилкарбинола с водой, в частичной пропорции 1 : 1. Для такой смеси, не представляющей впрочем, повидимому, определенного соединения, при 0° найден удельный вес = 0,8490, а вычисленный удельный вес = 0,8391, т. е. разность между этими удельными весами, зависящая от сжатия, будет 0,0099.

Ближайшее изучение кристаллов триметилкарбинола принял на себя, по моей просьбе, проф. П. А. Пузыревский, которому я считаю долгом выразить здесь за это мою искреннюю признательность. Вот то, что сообщено мне об этом предмете П. А. Пузыревским.

«Точное определение форм, образующих кристаллы триметилкарбинола, сопряжено с некоторыми затруднениями и возможно только в сухом воздухе и при довольно низкой температуре, ибо, иначе, кристаллы этого вещества быстро становятся негодными даже для приблизительных измерений. Смотря по условиям кристаллизации, кристаллы получают весьма различное развитие. При значительном быстром охлаждении жидкого триметилкарбинола, они выделяются большею частью в виде игольчатых призм, заостренных по концам и часто соединенных между собой под углами в 120° и 60°. Рядом с ними, хотя и в меньшем числе встречаются небольшие таблички с прямоугольным или шестиугольным очертанием, с довольно сильным двойным лучепреломлением и, повидимому, с двумя оптическими осями. Крупные кристаллы, образующиеся нередко при медленной кристаллизации, имеют иногда до центиметра в поперечнике и обладают совершенной прозрачностью. Такие кристаллы представляют обыкновенно короткие шестигранные призмы, притупленные на конце основной конечной плоскостью. Измеряя их помощью прикладного гониометра, я нашел, что плоскости шестигранной призмы наклонены между

собой под углом в 120°, тогда как с основной конечной плоскостью они образуют прямые углы. Можно было бы подумать на основании этих данных, что кристаллы триметилкарбинола принадлежат к шестиугольной системе, но их оптические свойства находятся в полнейшем противоречии с таким предложением. При исследовании в поляризационном приборе, кристаллы оказались двуосными. Плоскость оптических осей параллельна основанию, причем острая биссектриса, имеющая характер о т р и ц а т е л ь н ы й, нормальна к одной из плоскостей шестигранной призмы. Нельзя не пожалеть, что условия, при которых производилось определение оптических свойств кристаллов триметилкарбинола, были столь неблагоприятны, что мне не удалось определить в точности ни свойств дисперсии, ни величины угла оптических осей. При всем том, если приведенные здесь кристаллографические и оптические исследования триметилкарбинола нельзя считать в о т д е л ь н о с т и совершенно-законченными, то в с о в о к у п н о с т и они настолько дополняют друг друга, что кристаллы этого вещества можно безошибочно отнести к ромбической системе, как это и было предложено проф. бароном Розен *. Шестигранная призма представляет в этом случае не что иное, как ромбическую призму в 120° (или близкую к этому) в комбинации с брахипинакоидом и основной неконечной плоскостью. Плоскость оптических осей параллельна основанию призмы и острая биссектриса нормальна к плоскости брахипинакоида».

Совершенно чистый сухой триметилкарбинол, служивший мне для моих опытов, был получен из изобутильного алкоголя. Все количество вещества (300—400 граммов триметилкарбинола) было высушено на прокаленном поташе и подвергнуто охлаждению. Когда около половины закристаллизовывалось, то жидкая часть была тщательно отделена сливанием, а твердое вещество расплавлено и подвергнуто высушиванию безводным баритом. После многодневного настаивания, часть веществ

* Уч. зап. Каз. ун., 1867, *3*, прил., 31.

все еще осталась жидкою при обыкновенной комнатной температуре (17°—18°). Эта жидкая часть, впрочем, совершенно застывала в кристаллы при небольшом охлаждении. Она, тем не менее, была удалена сливанием и твердое вещество подвергнуто дальнейшему высушиванию баритом. Оно находилось в плотно закупоренной колбе, сквозь пробку которой проходил термометр таким образом, что можно было, не открывая колбы, передвигать его. Будучи погружен в вещество, термометр служил для наблюдения точки плавления и застывания, а поднятый, он мог быть употреблен для определения точки кипения.— Удаление последних следов воды из триметилкарбинола происходит весьма медленно и трудно. За ходом высушивания можно наблюдать по повышению точки плавления. Такое повышение происходит, правда, в незначительных границах, но продолжается очень долго: для того, чтобы достигнуть полного высушивания (постоянной точки плавления и застывания), пришлось настаивать в продолжение многих недель и несколько раз класть свежий барит в значительном избытке. Сухое вещество, при одних опытах еще находившееся на барите, при других отогнанное от него, служило для определений. При застывании расплавленного триметилкарбинола, первые кристаллы появляются при +25°,5 и температура довольно долго держится на этой высоте, но потом,— когда значительная часть вещества застыла, но еще осталось его не мало и в жидком состоянии — температура понижается до +25°. Один раз удалось охладить расплавленный триметилкарбинол, без застывания, до +22°; при взбалтывании наступила тогда быстрая кристаллизация и термометр быстро поднялся до +25°,0. Все эти определения произведены были над значительным количеством вещества (80—100 грамм), в которое совершенно был погружен шарик термометра. Триметилкарбинол, раз застывший, плавится медленно, и если склянку, содержащую его, нагревать довольно быстро, то температура расплавленной части может подняться выше +30°, между тем как значительная часть вещества еще не успела расплавиться.

Определение температуры кипения было произведено несколько раз над тем же совершенно чистым образчиком триметилкарбинола, который служил для определения точки плавления. При этом каждый раз весь столб ртути термометра находился в парах вещества, все количество которого, от первой капли до последней, переходило при +82°,5.

Приведенные выше цифры удельного веса чистого сухого триметилкарбинола, а также коэффициент его расширения от +30° до +50° выводятся из следующих данных.

2-й опыт. Вес триметилкарбинола при + 30° = 3,0095 гр , вес того же объема триметилкарбинола при +50° = 2,9305 гр.

Вес того же объема воды, взятый при +30° = 3,8650 гр

Количество воды, нужное для того, чтобы триметилкарбинол оставался жидким при 0°, выводится из следующих определений.

1) 1,7670 гр сухого триметилкарбинола, при постепенном прибавлении воды до полного растворения при 0°, дали 1,9410 гр. смеси, которая, следовательно, содержала 8,9% воды.

2) 4,7285 гр. сухого триметилкарбинола дали, при такой же обработке, 5,2205 гр. смеси, в которой, следовательно, было 9,4% воды.

Около $^3/_4$ такой смеси перешло при перегонке при +80°; потом термометр начал немного повышаться, а остаток оказался способным застывать в кристаллы при 0°, т. е. он представлял более сухой триметилкарбинол. Так как упомянутая смесь содержит воды немного менее, чем требует формула $2C_4H_{10}O + H_2O$, отвечающая 10,64% воды, то содержание этой смеси при перегонке уже указывало на существование определенного гидрата с приведенной здесь формулой. Действительно, смесь, приготовленная нарочно в пропорции 2 частиц сухого триметилкарбинола на 1 частицу воды, оказалась кипящей постоянно при +80°, и когда остаток от ея перегонки был подвергнут охлаждению, то он не кристаллизовался при 0°, а застыл только в снеге с солью, т. е.

содержался[2] так же, как и самая смесь $2C_4H_{10}O + H_2O$ до перегонки. Смесь из 1 частицы сухого триметилкарбинола на 1 частицу воды, также нарочно приготовленная и подвергнутая перегонке, сначала также кипела при +80°, но под конец перегонки в снаряде осталась почти чистая вода и термометр быстро возвысился до +100°. Таким образом смесь эта заключала, повидимому, гидрат $2C_4H_{10}O + H_2O$ и воду.

Приведенные выше цифры удельного веса этого гидрата, его коэффициент расширения, а также удельный вес смеси из 1 частицы триметилкарбинола на 1 частицу воды извлекаются из следующих данных.

Вес гидрата $2C_4H_{10}O + H_2O$ при 0° = 3,2105 гр., а при + 30° тот же объем весит 3,1090 гр. Такой же объем при 0° смеси из триметилкарбинола и воды в частичной пропорции (1) весит 3,2935 гр. Тот же объем воды при 0° весит 3,8790 грамм.

8-го апреля 1871 г.

19

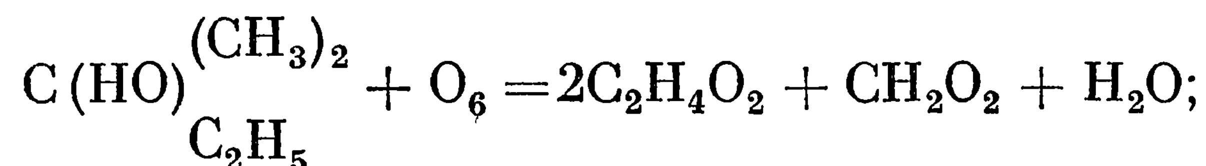
ОБ ОКИСЛЕНИИ ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА И ТРЕТИЧНЫХ АЛКОГОЛЕЙ ВООБЩЕ

Журнал Русского химического общества, 1871, *3*, 277—284

Излагая результаты моих первых опытов[1] над окислением третичных алкоголей, я высказал предположение, что не только натура, но и относительное количество кислот, образующихся при этих реакциях, находится в правильной зависимости от натуры окисляемого третичного алкоголя. В то время, по незначительному числу добытых фактов, попытка обобщения их казалась мне преждевременной. Новые наблюдения, сделанные с тех пор над третичными алкоголями, и правильность окисления кетонов, найденная Поповым, привели меня ныне к определенному представлению относительно хода окисления предельных третичных алкоголей. При нем, как при окислении кетонов, один из алкогольных радикалов, находящихся в составе частицы, и если они не одинаковы, то простейший или один из простейших остается в соединении с паем угля, связывавшим всю частицу, и производит кислоту $C_nH_{2n}O_2$, между тем как два остальные алкогольные радикалы окисляются каждый отдельно и дают (если они первичны) кислоты того же ряда, с тем количеством паев угля в частице, сколько было в них самих. Вместо муравьиной кислоты здесь, как и в других случаях, напр., при окислении ацетона, будет конечно получаться преимущественно продукт дальнейшего окисления — угольная кислота.

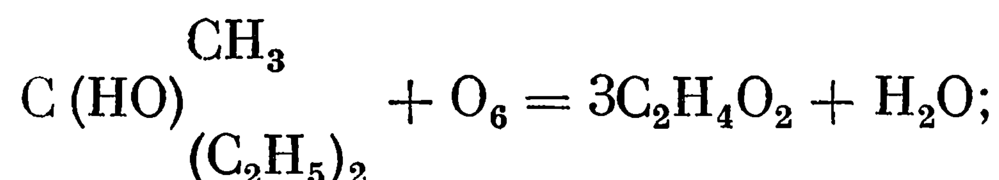
Большинство фактов вполне согласно с таким представлением:

диметил-этил-карбинол дает уксусную (и муравьиную или угольную?) кислоту (Попов):



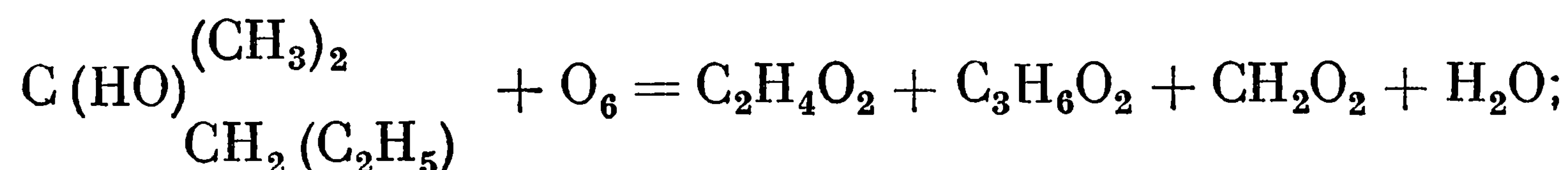
$$C(HO)\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2H_5\end{matrix} + O_6 = 2C_2H_4O_2 + CH_2O_2 + H_2O;$$

метил-диэтил-карбинол дает также уксусную кислоту (Бутлеров):



$$C(HO)\begin{matrix}CH_3\\ (C_2H_5)_2\end{matrix} + O_6 = 3C_2H_4O_2 + H_2O;$$

диметил-пропил-карбинол производит уксусную и пропионовую (и муравьиную или угольную?) кислоты (Бутлеров):



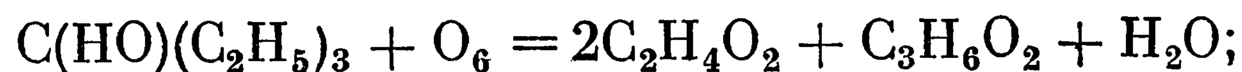
$$C(HO)\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2(C_2H_5)\end{matrix} + O_6 = C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + CH_2O_2 + H_2O;$$

триэтил-карбинол дает уксусную и пропионовую кислоты (Нахапетьян):

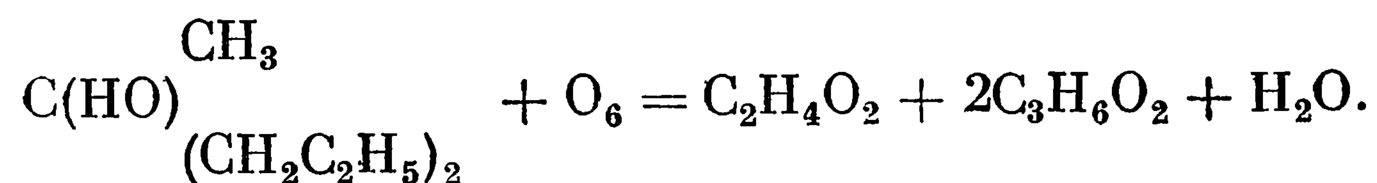


$$C(HO)(C_2H_5)_3 + O_6 = 2C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + H_2O.$$

Согласно этому представлению, должны встречаться и такие случаи, где различные третичные алкоголи произведут, окисляясь, одни и те же кислоты, но тогда количество этих кислот будет различно в обоих случаях. Такое отношение должно, например, иметь место между триэтилкарбинолом и метилдипропилкарбинолом, который еще не приготовлен:

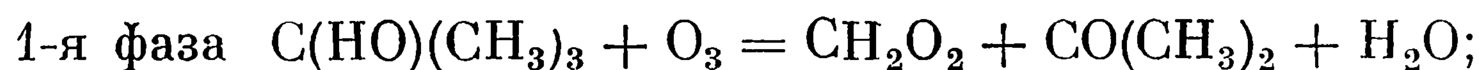


$$C(HO)(C_2H_5)_3 + O_6 = 2C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + H_2O;$$

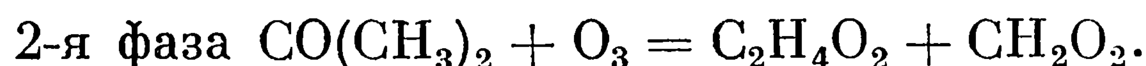


$$C(HO)\begin{matrix}CH_3\\ (CH_2C_2H_5)_2\end{matrix} + O_6 = C_2H_4O_2 + 2C_3H_6O_2 + H_2O.$$

Что касается триметилкарбинола, простейшего члена в ряде третичных алкоголей, то он, повидимому, не отвечал предположенной правильности. При окислении его мною получены были ацетон и уксусная кислота, последняя вместе с более сложным своим гомологом, который я счел тогда пропионовой кислотой. Ацетон может здесь являться как правильный промежуточный продукт. В самом деле, можно принять, что вышеприведенные равенства выражают конечную фазу окисления, которой предшествует другая, состоящая в том, что из числа радикалов выделяется, в виде кислоты, один (более сложный, если радикалы неодинаковы), между тем как два остальные, вместе с паем угля, образуют кетон. Этот последний окисляется потом по общему закону окисления кетонов. При таком предположении для триметилкарбинола будем иметь:

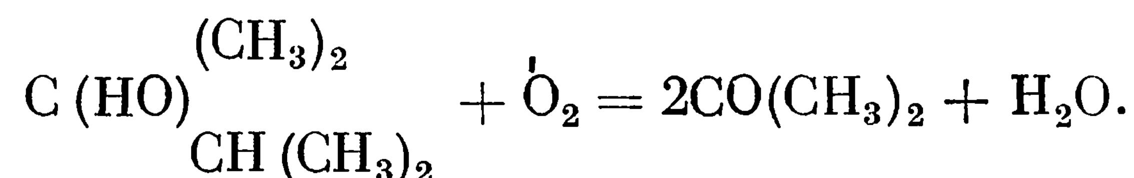


1-я фаза $C(HO)(CH_3)_3 + O_3 = CH_2O_2 + CO(CH_3)_2 + H_2O$;



2-я фаза $CO(CH_3)_2 + O_3 = C_2H_4O_2 + CH_2O_2$.

Первой фазе отвечает также окисление диметил-псевдопропил-карбинола, единственного ныне известного предельного третичного алкоголя с вторичным радикалом в составе. Вещество это дает ацетон в значительном количестве (Прянишников), и окисление идет повидимому так, что наиболее сложный из радикалов, псевдопропил, выделяясь первым при окислении, превращается, согласно своей вторичной природе, не в кислоту, а в ацетон, который уже может потом окисляться далее; остаток, заключающий две метильных группы и пай угля, переходит с своей стороны также в ацетон:



$$C(HO)\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ CH(CH_3)_2\end{matrix} + O_2 = 2CO(CH_3)_2 + H_2O.$$

Образование кетонов, при окислении других третичных алкоголей, кроме триметилкарбинола и диметил-псевдопропил-

карбинола, правда, не было до сих пор замечено, но можно думать, что, в известных случаях, кетоны поддаются окислению так легко, что бóльшая часть их тотчас окисляется далее.

Что касается образования высшей кислоты ряда $C_nH_{2n}O_2$ при окислении триметилкарбинола, то я принял ее за пропионовую потому, что содержание серебра в полученных серебряных солях отвечало смеси уксусной и пропионовой кислот в количествах, почти эквивалентных. Образование пропионовой кислоты совершенно противоречило бы указанной выше правильности, и обстоятельство это привело меня к сомнению в верности моего прежнего заключения. Заключение это во всяком случае было поспешно: полученные цифры указывали собственно не на присутствие пропионовой кислоты, а только вообще на присутствие какого-то высшего гомолога.

Если принять, что, при прежних опытах, я имел дело с чистым материалом и что, следовательно, высший гомолог происходил действительно на счет самого триметилкарбинола, а не из какой-либо примеси, то всего вероятнее казалось предположить, что это была изомасляная кислота. В самом деле, известно, что триметилкарбинол, переходя чрез бутилен (всегда развивающийся при окислении), может быть превращен в изобутильный алкоголь, а этот последний, наоборот, при некоторых реакциях, прямо дает производные триметилкарбинола (Линнеман).

Имея ныне под руками совершенно чистый триметилкарбинол, я счел необходимым снова и ближе изучить реакцию его окисления.

Сначала предприняты были три опыта, и для каждого из них употреблено сравнительно небольшое количество вещества, от 3 до 5 гр. Для окисления служила смесь из 3 ч. двухромокислого калия, 1 ч. крепкой серной кислоты и воды. Для двух опытов взято было воды по 6 ч., а для третьего — вдвое менее. Количество окисляемого триметилкарбинола относилось к количеству хромокислого калия приблизительно, как 1 : 5.

Триметилкарбинол приливался к холодной смеси, и смесь подвергалась кипячению в колбе с обратно-поставленным холодильником. В первом опыте кипячение продолжалось около часа, во втором — четыре часа, в третьем (при котором взято воды вдвое менее) — полтора часа. При всех опытах из верхнего конца холодильника выделялось довольно много бутилена и углекислоты. Выделение это особенно сильно при начале кипячения. Ни в одном случае окисление не было полно; часть триметилкарбинола оставалась неизменною. При отгонке переходила сначала эфирная жидкость, представлявшая смесь ацетона с бо́льшим или меньшим количеством неизмененного спирта. Обрабатывая этот первый перегон поташем и сбалтывая отделенный, всплывший из него, слой с концентрированным раствором двусернистокислого натрия, нетрудно было изолировать ацетон и узнать его по температуре кипения и по отношению к раствору двусернистокислого натрия. Водный поташный раствор, по снятии с него эфирного слоя, каждый раз был насыщаем серной кислотой и приливаем обратно в колбу. Затем смесь снова подвергалась перегонке, причем получался кислый водный перегон *. Во всех трех опытах кислые перегоны насыщаемы были углекислой известью, при кипячении, и из концентрированного раствора известковой соли приготовлялись порции серебряных солей дробным осаждением. Известковая соль от 3-го опыта окисления была обработана отдельно, а известковые соли от 1-го и 2-го опытов, по незначительности полученных количеств, смешаны вместе. Определение серебра в осадках показало, что они представляли почти чистое уксуснокислое серебро, и только 1-й осадок серебряной соли, происходившей от 1-го и 2-го опытов окисления, обнаруживал небольшую примесь соли высшей кислоты.

* Если эту водную жидкость перегонять просто, без всяких предосторожностей, то она кипит с сильными толчками и легко перебрасывается. Для устранения этого неудобства оказалась весьма действительною прибавка талька в порошке. Вероятно и в других подобных случаях тальк может служить для того, чтобы делать кипение покойным.

1-й и 2-й опыты окисления:

1-й осадок. 0,0340 гр. соли оставили при прокаливании 0,0215 гр. серебра, что отвечает 63,23% Ag (для $C_2H_3AgO_2$ теория требует 64,67% Ag).

2-й осадок 0,0700 гр. соли оставили 0,0450 гр. Ag, что отвечает 64,28%.

3-й осадок. 0,0855 гр. соли оставили 0,0500 гр. серебра, что отвечает 64,32%.

3-й опыт окисления:

1-й осадок. 0,0445 гр. соли дали 0,0285 гр. серебра, что отвечает 64,04%.

Так как опыты эти несомненно указали образование ацетона и уксусной кислоты, но не дали никакого ответа относительно образования более сложной кислоты и не разъяснили ее натуры, то опыт окисления был повторен с более значительным количеством (около 17 гр.) триметилкарбинола. При этом четвертом опыте, для окисления служила подобная же смесь, как и в предыдущих опытах, а именно, взято было 96 гр. двухромокислого калия, 32 гр. серной кислоты и 192 гр. воды. Кипячение продолжалось 1 час. Во время отгонки было замечено, что первые порции кислого водного перегона обнаруживали запах не одной уксусной кислоты, но пахли вместе и другой высшей кислотой, как будто изомасляной; последующие порции дестиллята обнаруживали запах чистой уксусной кислоты. Первая часть водного кислого перегона, составлявшая около $^1/_4$ всей жидкости, была, поэтому, собрана и обработана отдельно.

Фракционированным осаждением получены из нее три порции серебряных солей, которые, по содержанию серебра, все приближались к пропионокислому серебру.

Из 1-го перегона:

1-й осадок. 0,1585 гр. соли оставили при прокаливании 0,0980 гр. серебра, что отвечает 61,83% Ag (для $C_3H_5AgO_2$ теория требует 59,60% Ag).

2-й осадок. 0,1405 гр. соли дали 0,0845 гр. Ag, что отвечает 60,14%.

3-й осадок. 0,0555 гр. соли дали 0,0355 гр. Ag, т. е. 60,36%.

Часть первого и второго осадков, смешанных вместе, была растворена в кипящей воде. При охлаждении раствора, соль кристаллизовалась в характеристических матовых, белых, весьма тонких иголочках, соединенных в пучки. По наружному виду кристаллов соль была точно такая же, как я получал при моих прежних опытах; она не походила нисколько ни на уксусное, ни на пропионовое, ни на изомасляное серебро,— не походила также и на те характеристические кристаллы особого вида, которые выделяются из смеси уксусного и пропионового серебра в эквивалентных количествах. Для более точного сравнения все эти соли были взяты на деле, в свеже-кристаллизованном состоянии:

0,0885 гр. кристаллизованной соли, из смешанных 1-го и 2-го осадков, оставили при прокаливании 0,0555 гр. Ag, что отвечает 62,71%,

т. е. приближается более к уксусному, чем к пропионовому серебру.

Что касается 2-го перегона, собранного отдельно от первой четверти всей жидкости и пахнувшего чистой уксусной кислотой, то уже 1-й осадок соли, приготовленной из него, оказался, как по содержанию серебра, так и по форме, в которой он кристаллизовался,— чистым уксуснокислым серебром.

Из 2-го перегона:

1-й осадок. 0,0915 гр. соли дали при прокаливании 0,0590 гр. Ag, т. е. 64,48% (теория для $C_2H_3AgO_2$—64,67% Ag).

Описанный 4-й опыт не оставлял никакого сомнения в том, что между веществами, появляющимися при окислении третичного бутильного спирта, присутствует, в незначительном количестве, высший гомолог уксусной кислоты и что эта высшая кислота переходит, при перегонке с водой, *в начале* операции.

Пользуясь этим последним замечанием, еще раз предпринят был (5-й) опыт окисления над 17-ю гр. триметилкарбинола.

Для него служила та же окисляющая смесь и в таком же количестве, как и для 4-го опыта. Кипячение также продолжалось 1 час. При отгонке собрано и обработано отдельно первое небольшое количество перегона, составлявшее около $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ всей жидкости. Из этой первой порции перегона, превращенной в известковую соль, получены два последовательных осадка серебряной соли. Первый из них представлял чистое изомасляное серебро, которое узнано было не только по содержанию серебра, но и по характеристической кристаллизации в широких пластинках. По виду кристаллов эта соль была найдена совершенно сходной с обращиком изомасляного серебра, приготовленным нарочно.

1-й осадок. 0,0515 гр. соли оставили при прокаливании 0,0285 гр. Ag, что отвечает 55,72% (для $C_4H_7AgO_2$ теория требует 55,38% Ag).

Второй осадок, по содержанию серебра, приблизился к пропионокислому серебру, но по своей особой характеристической кристаллизации походил совершенно на соль, описанную выше, полученную при 4-м опыте из 1-го дестиллята.

2-й осадок*. 0,0430 гр. соли оставили 0,0255 гр. Ag, что составляет 59,30%.

Таким образом этот последний 5-й опыт окисления триметилкарбинола положительно доказал, что, кроме ацетона и уксусной кислоты (а также угольной и муравьиной), образуется здесь, в виде побочного продукта, небольшое количество кислоты изомасляной. Затем оставалось еще разъяснить натуру тех осадков, которые, по содержанию серебра, приближались к пропионокислому серебру, но не походили на эту соль по своей кристаллизации. Осадки эти могли состоять из смеси уксуснокислого серебра с изомаслянокислым, и такое пред-

* При растворении этого 2-го осадка в кипящей воде жидкость чернела довольно значительно, что указывало, повидимому, на присутствие муравьиной кислоты.

положение превратилось в достоверный факт, когда нарочно приготовлена была смесь обеих солей. Из горячего насыщенного раствора этой смеси получились, при охлаждении, характеристичные матовые тонкие игольчатые кристаллы, соединенные в пучки, совершенно сходные с солью, получаемой при окислении триметилкарбинола, но нисколько непохожие ни на уксуснокислое, ни на изомаслянокислое серебро, взятые в отдельности. Что кристаллы, заключающие уксуснокислое и пропионокислое серебро в эквивалентных количествах, не походят ни на одну из этих двух солей — это давно известно, но здесь встречается другой факт, той же категории и, притом, более резкий: для совершенного изменения формы уксуснокислого серебра достаточно примешать к нему не эквивалентное, а лишь сравнительно незначительное количество изомаслянокислого серебра.

Из описанных опытов видно, что ход окисления триметилкарбинола совсем не противоречит тому общему представлению об окислении третичных алкоголей, которое изложено в начале этой статьи. Количество кислот, заключающееся в водном дестилляте, бывает при окислении триметилкарбинола сравнительно гораздо меньше, чем при окислении других третичных алкоголей, и это обстоятельство, повидимому, подтверждает принимаемую мной правильность, требующую, чтобы из числа трех метильных групп, находящихся в частице триметилкарбинола, только одна являлась при окислении в виде уксусной кислоты. Образование, при этой реакции, изомасляной кислоты, как побочного продукта, представляет довольно замечательный случай так называемой перегруппировки, которая здесь, как и при получении производных триметилкарбинола из алкоголя изобутильного по Линнеману, сводится к одному из своих простейших видов.

Зная правильность окисления третичных алкоголей и принимая во внимание аналогию этой реакции с окислением кетонов и результаты, полученные Поповым при окислении метилфенильного и этилфенильного кетонов, можно, кажется, с

значительной вероятностью предсказать, что при окислении третичных алкоголей, заключающих в частице, в числе трех алкогольных радикалов фенильную группу, эта последняя будет производить бензойную кислоту. Здесь, как и при окислении кетонов, содержащих фенил, пай угля, связывающий частицу, будет выделяться в соединении уже не с простейшим, а с более прочным, хотя и более сложным ароматическим радикалом.

Октября 7, 1871 г.

20

О ТРИМЕТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ, НОВОМ ИЗОМЕРЕ ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ[1]

Журнал Русского химического общества, 1872, *4*, 239—245

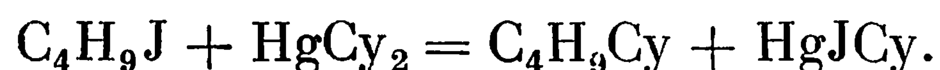
Легко предвидеть, что третичный бутильный цианюр, при обработке щелочью, даст триметилуксусную кислоту. Действительно, я получил, около двух лет тому назад, следы летучей кислоты, напоминавшей своим запахом валериановую кислоту. Образование этой кислоты замечено было при действии третичного бутильного иодюра на цианистый калий и при нагревании полученного перегона с едким кали. Я не сомневался в том, что это именно была искомая кислота, и в надежде получить в скором времени достаточные количества ее обыкновенным, хорошо известным способом, я тогда же заявил об этом результате. Однакоже, при дальнейших опытах я скоро убедился, что не так легко было разрешить эту задачу. Теперь только я достиг довольно удовлетворительных результатов, после многих тщетных опытов.

Третичный бутильный иодюр легко действует на цианистый калий, растворенный в спирте. Реакция происходит при обыкновенной температуре: чрез несколько часов жидкость буреет и не содержит более иодюра. То же самое происходит при взбалтывании в течение нескольких часов иодюра с водным раствором цианистого калия. После перегонки той или другой из этих смесей получаются эфирные продукты с неприятным цианистым запахом. При обработке едким кали, под теми или другими условиями, эти вещества дают только следы летучей кислоты.

Эфирный[2] продукт, получаемый из алкогольного раствора цианистого калия, не имеет постоянной точки кипения,

и перегоняется почти весь при 80°. Эта температура кипения слишком низка для бутильного цианюра. Действительно получаемый продукт, как кажется, представляет главным образом смешанный этил-псевдо-бутильный[3] эфир, содержащий немного цианюра и изоцианюра. Продукт, получаемый из водного раствора цианистого калия, кипит по большей части около 80° и есть не что иное, как триметил-карбинол, содержащий следы тех же азотистых веществ.

Мне удалось приготовить третичный бутильный цианюр действием иодюра на сухую синеродистую ртуть. Для полного разложения требуется по 1-й частице того и другого вещества. Реакция происходит, повидимому, согласно следующему равенству:



$$C_4H_9J + HgCy_2 = C_4H_9Cy + HgJCy.$$

Действие начинается почти тотчас же само собой; оно бывает очень энергично и сопровождается выделением тепла и некоторого количества изобутилена и синильной кислоты. Если все количество взятых веществ не превышает 20 граммов, то можно их смешать сразу в колбе, погруженной в смесь воды со льдом. При этих условиях реакция происходит мало по малу, и количество выделяющегося изобутилена очень незначительно. Однако невозможно удержать реакцию в границах, если количество взятых веществ более значительно; в таком случае она происходит очень быстро, и выделение изобутилена бывает значительно. Также трудно управлять реакциею, если прибавлять цианистую ртуть к иодюру, хотя бы даже при охлаждении последнего. Лучший способ состоит в том, чтобы приливать по капле иодюр к кристаллической цианистой ртути, помещенной в колбе, которая соединена с нижним концом Либиховского холодильника и погружена в холодную воду. В начале реакция всетаки сильна, но она становится покойнее, по мере того как масса пропитывается образующимися продуктами. Вероятно полезно примешивать к цианистой ртути некоторое количество толченого стекла или чистого песку, но, по недостатку вещества, я не

мог до сих пор испробовать этот способ реагирования. Можно было думать, что реакция пойдет хорошо под сухим эфиром, и действительно, при сделанной с ним пробе, вещества реагировали покойно, почти без отделения бутилена, но зато цианюра получились только следы. Когда все количество веществ смешано и реакция кончилась, колба содержит красно-бурую смолообразную массу, которая сильно пристает к стенкам колбы. К этой массе прибавляют воды и цианистого калия и перегоняют до тех пор, пока переходит масло. Прибавка цианистого калия необходима для растворения большей части образовавшейся массы и для отделения ее от стенок сосуда; без этой предосторожности колба почти всегда лопается. Перегнанная жидкость состоит из 2-х слоев, нижний — это вода, насыщенная синильной кислотой, а верхний маслянистый слой представляет образовавшиеся органические продукты. Жидкость эта содержит некоторое количество изоцианюра, который придает ей неприятный удушливый запах. Для освобождения от изоцианюра масло взбалтывают с хлористоводородной кислотой и промывают потом водой. Кислая жидкость, служившая для такого очищения, оставляет при выпаривании соляной остаток, который при обработке щелочью выделяет некоторое количество псевдобутиламина. Очищенный и высушенный над хлористым кальцием маслообразный продукт не имеет постоянной точки кипения. Фракционированной перегонкой можно отделить некоторое количество жидкости, кипящей от 90° до 120° и обладающей запахом, подобным запаху горьких миндалей и синильной кислоты. Во время перегонки этой порции термометр останавливается на некоторое время около 103°, и эта температура, повидимому, есть настоящая точка кипения нового нитрила, так как порция, собранная от 90°—120°, дает наибольшее количество новой кислоты. Бо́льшая часть полученного вещества кипит гораздо выше (120°—170° и выше). На эту последнюю жидкость едкое кали почти не действует, она дает при обработке им очень мало кислоты, образование которой очевидно зависит от примеси малого количества

нитрила, не отделенного перегонкой. Масло, остающееся неизмененным после обработки этой порции едким кали, не пахнет более нитрилом, оно не действует на металлический Na и энергически соединяется с Br. Вероятно это смесь полимеров изобутилена. Количество этого масла всегда очень значительно, и, судя по выходу кислоты, всегда незначительному в сравнении с количеством употребленного триметил-карбинола, углеводородов образуется даже больше, чем нитрила. Не имея в своем распоряжении много материала, я не старался получить цианюр в чистом виде, а предпочел прямо обработать едким кали все количество продукта, полученного действием иодистого третичного бутила на цианистую ртуть и очищенного взбалтыванием с хлороводородной кислотой. Концентрированный спиртовой раствор едкого кали легко действует на цианюр при 100° в запаянных трубках. Чтобы не потерять случайно дорогое вещество и чтобы быть уверенным, что реакция полна, я предпочел нагревать смесь в течение нескольких часов до 110°—120° в маленьком дигесторе[4] из литой стали, во внутрь которого вставляется серебряный цилиндрический сосуд. Выделение аммиака было довольно значительно; при прибавке воды к щелочному раствору всплыл слой углеводородов, которые были отделены перегонкой.

Оставшийся водный щелочной раствор был обработан струей углекислоты и затем выпарен досуха на водяной бане. Остаток был извлечен спиртом, который легко растворяет соль триметилуксусной кислоты. Сухая калийная соль, полученная после выпаривания досуха спиртового раствора, была обработана избытком слабой серной кислоты, причем триметилуксусная кислота всплыла на поверхность в виде маслообразного слоя. При постепенном приливании серной кислоты к концентрированному раствору калийной соли сначала вовсе не выделяется масла, но в жидкости появляется масса кристаллов; новая же кислота начинает выделяться тогда только, когда уже прибавлено довольно большое количество серной кислоты. Такое содержание, повидимому, указывает

на образование особого соединения триметилуксусной кислоты с ее калийной солью; это соединение вероятно подобно тому, которое существует для уксусной кислоты и известно под названием *кислой соли*. Триметилуксусная кислота, всплывшая на поверхность, имеет сначала вид желто-бурого масла; иногда она застывает уже над жидкостью, из которой выделена; а по отделении из водного раствора и по высушении, сначала безводной глауберовой солью, а потом фосфорным ангидридом, она всегда переходит в твердое состояние. Кристаллы, образующиеся в ней при этом, напоминают собой кристаллы тетраметилформена[5]. Таким образом и здесь замечается, как и в некоторых других случаях, что присутствие метиловых групп условливает твердое состояние вещества. Новая кислота перегоняется без разложения при 160,5°—161,5°. При этой температуре перешло почти все количество кислоты. Перегнанная кислота совершенно бесцветна и сейчас же застывает. Сожжение с хромовокислым свинцом привело к результатам, соответствующим формуле $C_5H_{10}O_2$.

0,3190 гр. вещества дали 0,6965 гр. CO_2 и 0,2890 гр. H_2O.

В процентах:

Получено	Теория
C = 59,54	58,82
H = 10,06	9,80

Свойства кислоты не оставляют никакого сомнения насчет того, что она представляет новый вид. Эти свойства вместе со способом ее образования заставляют придавать ей следующую подробную формулу: $C\begin{matrix}(CH_3)_3\\ COHO\end{matrix}$ и название *триметилуксусной кислоты*.

При обыкновенной температуре кислота представляет твердую бесцветную массу, полупрозрачную и неясно кристаллическую. Часть ее, прилегающая к стеклянным стенкам сосуда, обыкновенно прозрачна, как лед, между тем как внутренность самой массы бела и в ней видно кристаллическое сложение.

Кислота плавится и твердеет при 34°—35°; во время затвердевания можно хорошо наблюдать кристаллическое строение массы. В присутствии воды, в которой триметилуксусная кислота мало растворима, она сохраняет свой твердый вид и плавает на поверхности, но точка плавления ее однакоже, повидимому, понижается. При обыкновенной температуре запах триметилуксусной кислоты довольно слаб, он очень похож на запах разваренной калины и напоминает запах уксусной кислоты и обыкновенной валериановой, но менее резок и не так неприятен, как у этой последней. Вкус триметилуксусной кислоты сильно кисел. Из солей триметилуксусной кислоты были получены в чистом виде две: баритовая и серебряная.

Триметилуксуснокислый барий $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ был получен насыщением кислоты баритовой водой. Избыток барита удален струей угольной кислоты и раствор прокипячен. Насыщенный горячий раствор соли, полученный осторожным выпариванием, застывает при охлаждении в массу тонких иголок, расположенных звездообразно. Выпаривая медленно раствор при обыкновенной температуре или медленно охлаждая ее концентрированный и теплый раствор. можно получить кристаллы соли в виде длинных, бесцветных и блестящих тонких призм, расположенных расходящимися пучками. В эксикаторе над серной кислотой, уже при обыкновенной температуре, эти кристаллы легко выделяют всю кристаллизационную воду и при этом тускнеют, но сохраняют свою форму. Триметилуксусный барий очень легко растворим в воде, но трудно смачивается ею. Кристаллы соли, брошенные на поверхность воды, приходят в быстрое движение. Водяной раствор соли при кипячении выделяет кислые пары, а самый раствор становится щелочным, как это имеет место и для других видоизменений валериановой кислоты.

Состав баритовой соли был установлен следующими определениями: 0,4150 гр. соли, свеже-кристаллизованной и быстро высушенной в пропускной бумаге, потеряли при высушивании при обыкновенной температуре над серной кислотой — 0,0955 гр.

из своего веса. Цифры эти соответствуют 21,17% потери, между тем как теория требует 20,97%. Этот же образчик соли почти ничего более не потерял при высушивании при 100°.

0,5090 гр. соли, несколько тщательнее высушенной, потеряли при высушивании на водяной бане 0,1050 гр. из своего веса, что соответствует 20,62%. Этот же образчик почти ничего более не потерял при температуре 140°—160°. Интересно, что количество кристаллизационной воды здесь то же самое, как и в изомаслянокислом кальции.

0,1470 гр. соли, высушенной на водяной бане, были растворены в воде и раствор, осажденный серной кислотой, дал 0,0990 гр. сернокислого бария. Что составляет в процентах:

Получено	Теория для формулы $(C_5H_9O_2)_2Ba$
Ba = 39,60	40,41

Триметилуксуснокислое серебро было получено в виде мелких белых и блестящих чешуек посредством осаждения азотнокислым серебром довольно слабого раствора баритовой соли. Серебряная соль безводна, мало растворима в воде, которая ее трудно смачивает; соль эта слегка буреет на свете. Водяной раствор, насыщенный при температуре кипения, дает при охлаждении продолговатые блестящие тонкие и легкие пластинки, соединенные в пучки. Кристаллы эти напоминают кристаллы бензойной кислоты и также до некоторой степени — кристаллы уксуснокислого серебра. Из раствора, подкисленного несколькими каплями уксусной кислоты, соль осаждается при охлаждении в виде маленьких игольчатых кристаллов, имеющих довольно мало блеска. Противоположные отношения имеют место, по замечанию Эрленмейера, для обыкновенного валериановокислого серебра, которое образует в нейтральном растворе древовидные формы, состоящие из мелких волокнистых кристаллов, но из раствора, подкисленного уксусной кислотой, кристаллизуется в широких блестящих пластинках. При прокаливании триметилуксуснокислое серебро быстро

разлагается и оставляет ярко-белое матовое металлическое серебро.

Определение серебра в образчике соли, полученной осаждением, привело к результату, согласному с формулой, приведенной выше.

0,2365 [гр.] серебряной соли оставили при осторожном прокаливании 0,1215 [гр.] металлического серебра, что составляет в процентах:

Получено	Теория для формулы $C_5H_9O_2Ag$
Ag = 51,37	51,67

$\frac{\text{Апреля 30}}{\text{Мая 12}}$ 1872. С.-Петербург.

21

О ПОЛУЧЕНИИ ТРИМЕТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Журнал Русского химического общества, 1873, *5*, 238—247

Описывая, в прошлом году, триметилуксусную кислоту, я упоминал о том, что метод, давший мне возможность ее приготовить, приводит к крайне малому выходу. Желая употребить эту кислоту, как материал для дальнейших работ, я должен был прежде всего отыскать более выгодные приемы ее получения. Разрешение этой задачи — хотя и не полное — оказалось довольно хлопотливым и потребовало не мало времени и многочисленных опытов.

Имея в виду наблюдения Линнеманна[1], я счел не лишним сделать прежде всего несколько опытов с иодистым изобутилом, рассчитывая на превращение изобутила в третичный бутил во время самой реакции. Оказалось, что реакция между иодистым изобутилом и цианистой ртутью (а также и двойной солью цианистой ртути с цианистым калием) происходит только при возвышенной температуре, при 130°—150° в запаянных трубках. В результате получается жидкость с непостоянной точкой кипения, содержащая весьма мало цианюра; вместе с ней образуются газы и много бурого смолообразного вещества, подобного тому, которое всегда получается и при употреблении третичного иодюра. Обрабатывая весь жидкий продукт дальше, для превращения в кислоту, удается получить ее весьма мало, и кислота эта представляет смесь: часть ее действительно перегоняется около 160°—170° и способна закристаллизовываться при сильном охлаждении, другая часть кипит выше и представляет вероятно обыкновенную валериановую кислоту,

Здесь, как и при получении триметилкарбинола по способу Линнеманна, только часть изобутила превращается в третичный радикал. Опыты, направленные к тому, чтобы заставить иодистый изобутил реагировать на цианистое соединение в момент его образования, также не привели к удовлетворительным результатам. В иодистый изобутил, смешанный с окисью ртути или окисью серебра, пропускаема была, при подогревании, струя сухой синильной кислоты, но иодюр при этом не вступал в реакцию. Все это, вместе с крайне незначительным выходом всей кислоты, заставило меня отказаться от прямого употребления иодистого изобутила.

Трудность, с которой реагирует иодистый изобутил сравнительно с третичным, подает повод к некоторым замечаниям. Вообще привыкли думать, что при данных условиях вещества группируются в прочнейшее из тех соединений, которые могут из них образоваться, а между тем изобутилен, присоединяя иодоводород, дает не изобутильный иодюр, более прочный, а иодюр третичный, крайне легко вступающий в обменные разложения, т. е. иод становится здесь именно на то место, на котором ему принадлежит наибольшая подвижность.

Имея в виду трудность замещения галоидов, находящихся в ароматических веществах, принимают иногда также, что галоидам принадлежит меньшая подвижность, когда пай угля, к которому они примыкают, не соединен непосредственно с водородом. Так, например, Сарнов (Ber., 1871, *3*, 732) руководится подобным соображением в предположении своем относительно строения полученной им однохлорокротоновой кислоты. Между тем сравнение иодистого изобутила с третичным иодистым бутилом ясно указывает на шаткость такого основания и на осторожность, которая необходима при сравнении жирных соединений с ароматическими: в третичном иодистом бутиле иод особенно подвижен, а между тем именно здесь приходится принять его в соединении с паем угля, не связанным с водородом.

Оставив в стороне прямое приложение иодистого изобутила к моей реакции, я обратился опять к третичному иодюру. В те-

чение всех моих опытов пришлось мне переработать слишком 1500 гр. этого последнего вещества, и хотя количество триметилуксусной кислоты (около 90 гр.), имеющейся теперь в моих руках, сравнительно довольно значительно, но его все еще нельзя назвать большим. Из этого видны ясно трудности, с которыми сопряжено установление хороших приемов для приготовления триметилуксусной кислоты.

Прежде всего, мне пришлось убедиться, что, при постепенном ведении реакции, одной частицы цианистой ртути достаточно для полного разложения двух частиц иодюра, но при употреблении одной цианистой ртути такая пропорция дает значительно меньший выход цианистого продукта, нежели пропорция одной частицы на одну частицу.

Я пробовал действовать третичным иодюром на цианистую ртуть, смешанную с толченым стеклом и другими индиферентными веществами, пробовал вести реакцию под слоем нефти, пытался употреблять сухой цианистый калий, цианистый цинк. цианистое серебро. Все эти реакции велись в одних случаях так, что все количество иодюра приливалось сразу, а в других случаях понемногу; в одних опытах смесь была охлаждаема для замедления реакции, в других подогреваема для ее ускорения. Думая, что плохой выход зависит главным образом от образования углеводородов, желая уменьшить шансы их происхождения и ослабить энергию реакции, я пробовал также вести действие под слоем сухой синильной кислоты. Употребляя цианистую ртуть, получается в этом последнем случае темный кровянокрасный раствор, содержащий значительное количество смолообразных продуктов. Ни один из всех этих опытов не привел к желаемому результату; кислоты не получалось или получалось очень мало.

Более удачных результатов достиг я наконец, употребляя двойную соль цианистого кали с цианистой ртутью $HgCy_2(KCy)_2$. Соответствующая двойная соль цинка также была испытана, но результат получился не удовлетворительный. Двойная ртутная соль, мелко растертая и высушенная, облитая сразу

соответствующим, содержащейся в ней пропорции цианистой ртути, количеством иодистого третичного бутила, не изменяется сначала при обыкновенной температуре, но при нагревании реакция тотчас начинается и протекает быстро, сопровождаясь значительным выделением бутилена. Если оставить смесь стоять при обыкновенной температуре, то чрез несколько часов реакция обнаруживается сама собой мало по малу, причем выделяется теплота и бутилен; смесь сначала желтеет, потом становится буро-красной. Если колба, в которой она находится, не погружена в воду и следовательно может разогреться, то действие может сделаться быстрым и, раз начавшись, оканчивается очень скоро; если же поставить колбу в значительное количество воды и оставить при обыкновенной температуре, не перемешивая смеси, то реакция идет медленнее и совершается мало по малу. Чем медленнее действие, тем меньшее бывает, вообще, выделение бутилена. Если смесь в колбе, погруженной в воду, оставить стоять при довольно низкой температуре, например, около $+5°$, то реакция замедляется еще более — она идет тогда тихо и требует 2—3 суток для совершенного окончания, бутилена же не выделяется вовсе. Довольно значительное образование смолистых продуктов происходит во всех этих случаях; количество их в смеси прибывает по мере хода реакции; смесь сначала желтеет, потом краснеет и наконец вся делается густоватой, буро-красной. Смолообразные продукты находятся преимущественно в слое жидкости, находящемся над солью; если же соль, для увеличения ее объема, смешать с индиферентным веществом, так чтобы вся смесь образовала густую кашицу и слоя жидкости сверху не было вовсе, то реакция идет чище, смолистых продуктов происходит меньше и выход несколько увеличивается. Лучший результат получается, употребляя смесь из 100 гр. иодистого третичного бутила, 110 гр. сухой, мелко растертой соли и 75 гр. высушенного талька в порошке. По окончании реакции к массе прибавляется вода и все подвергается перегонке, из парафиновой бани, до тех пор пока переходит еще

масло. В колбе, кроме смолистого продукта и талька, остается раствор двойной соли цианистого [калия] с иодистой ртутью. При охлаждении раствор этот застывает в кристаллы. Маслообразного продукта происходит тем больше, чем медленнее и чище произошло действие. Из 100 гр. третичного иодистого бутила получается его 12—15 гр., при более медленной реакции, когда колба оставалась погруженной в воду при обыкновенной температуре, его происходит около 25 гр. и, наконец, если колба оставалась в воде при низкой температуре, то продукта выделяется около 35 гр. Последний прием всего выгоднее: маслообразный продукт во всех случаях представляет смесь. Отделенный от водяной жидкости, к которой, для лучшего отделения, я прибавлял поташа, и высушенный хлористым кальцием, он начинает кипеть около 90°; во время перегонки термометр поднимается постепенно до 170° и выше, приостанавливается несколько около 105° и потом около 165°. Собирая отдельно часть, переходящую до 120°, другую, перегоняющуюся при 120—160°, и третью, кипящую выше 160°, я убедился, что при более быстром ходе реакции, когда общее количество продукта бывает меньше, в нем находится сравнительно больше веществ с низшей точкой кипения: из 25 гр. сырого масла, полученного из 100 гр. иодюра, реагировавшего при обыкновенной температуре, удается обыкновенно выделить около 10—12 гр. жидкости, кипящей до 120°, между тем как в 35 гр. вещества, полученного из того же количества иодюра при низкой температуре, находится этой жидкости не более 10 гр., а количество тела, переходящего около 165°, бывает здесь сравнительно гораздо значительнее. Средняя порция, собираемая при температуре 120°—160°, бывает обыкновенно, во всех случаях, незначительна и представляет очевидно смесь тех веществ, из которых состоят главным образом две крайние порции. Жидкость, собираемая до 120°, заключает нитрил; часть ее, выделенная повторенными перегонками и собранная около 105°, застывает при охлаждении в кристаллы, очень похожие на кристаллы тетраметилметана. Сливанием незастывшей

части жидкости с этих кристаллов мне удалось выделить небольшое количество довольно чистого тела. Мне не удалось еще получить при его анализе правильных числовых данных, но я не могу сомневаться в том, что это был цианистый третичный бутил или триметил-ацетонитрил.

Тело это обладает особым несколько удушливым проницательным запахом, отзывающимся горьким миндалем; запах этот ощущается глубоко, почти в горле. Точка плавления его лежит повидимому около +15—16°, а точка кипения, оказавшаяся у очищенного сливанием вещества довольно постоянной, находится при 105—106°. Зажженный, нитрил горит ярким не коптящим пламенем. При нагревании с соляной кислотой, до 100° в запаянной трубке, он сполна превращается в триметилуксусную кислоту и нашатырь.

Что касается вещества, переходящего около 165°, то это по всей вероятности бутил формамид с третичным бутилом в составе (триметил-метилформамид), происходящий вследствие присоединения элементов воды к образующемуся сначала третичному бутильному изонитрилу. Я прежде думал, что в более летучих частях продукта заключается этот изонитрил, но, разлагая упомянутые выше фракции, каждую отдельно, алкогольным раствором едкого кали, при 100°, нашел, что фракция, собранная до 120°, превращаясь в триметилуксусную кислоту, почти вовсе не дает бутиламина, с третичным бутилом в составе, фракция, переходящая при 120—160°, производит его немного, а из жидкости, кипящей выше 160°, почти вовсе не получается триметилуксусной кислоты, но образуется много этого бутиламина. Из двух первых фракций происходит триметилуксусной кислоты приблизительно около $^2/_3$ по весу против количества взятой от превращения жидкости. Основываясь на этом и приняв во внимание наблюдения Гофманна над превращением ароматических замещенных формамидов в нитрилы под влиянием крепкой соляной кислоты, я попробовал действовать этой кислотой на порцию, кипящую

выше 160°. Реакция обнаруживается тотчас, происходит разогревание и получается кристаллическая соляная масса, смешанная с маслообразным веществом. Нагревая все, до окончательного разложения при 100° в запаянных трубках, прибавляя потом воды до полного растворения образовавшейся соли, отделяя водный раствор от масла и обрабатывая последнее водным щелоком кали,— я убедился, что масло представляет главным образом триметилуксусную кислоту: бо́льшая часть его растворяется в щелочи, а из полученной соли серная кислота выделяет триметилуксусную в довольно чистом, хотя и окрашенном состоянии. Кислоты происходит довольно много—около $^1/_3$ части по весу, против количества употребленного высоко-кипящего продукта. Водный раствор, при перегонке с калийным щелоком, выделяет много аммиака и частью также третичный бутиламин. Наблюдение это делает вероятным, что замещенные жирными радикалами формамиды, так же как и ароматические, могут переходить, при известных условиях под влиянием соляной кислоты, в нитрил, который далее превращается в кислоту. Я пробовал также нагревать до 160°, в запаянной трубке, с избытком фосфорного ангидрида, те порции продукта, в которых предполагал присутствие бутилформамида. Я не достиг при этом полного превращения нитрила, но в смеси появился однакож явственный запах нитрила, и, перегоняя жидкость, удалось выделить из нее немного вещества, кипящего от 100 до 120°. Опыт этот приводит к мысли, что превращение замещенного формамида в нитрил чрез отнятие элементов воды фосфорным ангидридом тоже не невозможно.

Как бы то ни было, но, основываясь на многих наблюдениях над действием крепкой соляной кислоты на жидкость, кипящую выше 160°, и над легким превращением нитрила в триметилуксусную кислоту под влиянием той же кислоты, я нашел более выгодным, для получения триметилуксусной кислоты, обрабатывать соляной кислотой всю массу цианистого маслообразного продукта, получаемого, как сказано выше, действием при низкой температуре третичного иодистого бутила на

двойную соль цианистой ртути с цианистым калием, смешанную с тальком. Продукт смешивается для этого с равным приблизительно объемом дымящейся соляной кислоты, и смесь, помещенная в запаянную трубку, нагревается до 100° в течение нескольких часов, причем не мешает ее взбалтывать время от времени. По окончании реакции трубка содержит массу кристаллов нашатыря с примесью хлористого бутиламина; масса эта пропитана водным раствором тех же солей и маслообразной жидкостью, состоящей главным образом из триметилуксусной кислоты. При открывании трубки замечается в ней некоторое давление. При прибавлении воды и смешивании соли растворяются и масло всплывает. Небольшое количество кислоты остается в водном растворе и может быть отделено от него перегонкой и насыщением дестиллята, при нагревании, глауберовой солью. Все масло обрабатывается едким щелоком, раствор процеживается и выпаривается досуха; соляная масса вытягивается спиртом, который оставляет нерастворенным хлористый металл. Спиртовой раствор, выпаренный досуха, дает массу триметилуксусной соли, из крепкого водного раствора которой кислота выделяется серной кислотой, разведенной двумя частями воды. Высушенная сначала безводным сернокислым натром, а потом фосфорным ангидридом, триметилуксусная кислота подвергается нескольким перегонкам и получается таким образом в довольно чистом бесцветном состоянии, тотчас застывает в кристаллическую массу. Из 100 гр. третичного иодистого бутила получается этим способом около 14 гр. кислоты, т. е. около 25% теоретического количества. Достичь большего выхода мне покамест не удалось, но и этот результат несравненно благоприятнее, чем тот, который достигается при употреблении чистой цианистой ртути и при обработке продукта едким кали. Лучшему выходу препятствует образование буро-красной смолы и углеводородов, которые всегда происходят во время реакции иодистого бутила на цианистую соль, и также — образование бутиламина при действии соляной кислоты на продукт. Углеводороды переходят при

отгонке вместе с маслообразными продуктами, и их присутствие обнаруживается при растворении в щелочи масла, получаемого действием соляной кислоты и заключающего триметилуксусную кислоту. Значительная часть этого масла всегда остается нерастворенной. Дальнейшим изменением различных приемов и в особенности употреблением, вместо соляной кислоты, других кислот удастся быть может достигнуть еще более удовлетворительных результатов.

Имея теперь довольно значительное количество кислоты и возможность получить ее еще в большем виде, я намерен точнее изучить ее свойства. Ограничусь пока замечанием, что точка кипения триметилуксусной кислоты (160°,5—161°,5), которую я наблюдал прошлого года без поправки, лежит собственно на 2 или 3° выше. Я убедился в этом, перегоняя кислоту так, что весь столб ртути термометра находился в ее парах. Более точные определения я считаю нужным отложить до того времени, когда приготовлю вещество в состоянии совершенной чистоты.

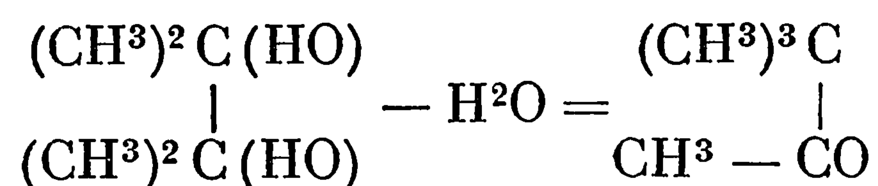
При помощи триметилуксусной кислоты я надеюсь перейти к соответствующему ей видоизменению первичного амильного алкоголя (*трехметилированному этильному* алкоголю) и получить интересный *пятиметилированный этильный* алкоголь, один из третичных гептильных спиртов. Я намерен также приготовить метил-бутильный кетон с третичным бутилом в составе и сравнить его с пинаколином, с которым он едва ли не окажется тождественным. К этой последней догадке приводят меня недавние наблюдения Фриделя и Сильва.

Окисляя пинаколинный алкоголь, приготовленный восстановлением пинаколина, Фридель и Сильва получили пинаколин и, кроме того, как дальнейший продукт окисления — кристаллическую кислоту, изомерную с валериановой. При окислении пинакона кислоты этой, по их наблюдениям, не образуется. Основываясь на принятом мнении о строении пинаколина, Фридель и Сильва считают пинаколинный алкоголь третичным и видят в его окислении пример того, что третичные

спирты могут окисляться, не распадаясь, переходя в тела с тем же количеством паев угля в составе, какое было в спирте. На том же основании они считают возможным сделать догадку о строении полученной ими кислоты, которая, по их предположению, обладает совершенно особым строением и не заключает карбоксильной группы. Мне кажется, что есть возможность объяснить результаты Фриделя и Сильва, не прибегая к таким предположениям. Я думаю, что кристаллическая кислота, ими полученная, есть не что иное, как кислота триметилуксусная. Свойства кислоты, описанные Фриделем и Сильва, нельзя считать противоречащими такому предположению. Температура кипения кислоты, найденная ими (160°—163°), совпадает с той, которую имеет триметилуксусная кислота. Точку плавления своей кислоты Фридель и Сильва нашли, правда, при +26°, а температура плавления триметилуксусной кислоты, мной найденная, более высокая +34°—35°, но мне постоянно приходилось наблюдать, что небольшие примеси значительно понижают эту температуру. Присутствие воды уже делает триметилуксусную кислоту более легкоплавкой, а сырая триметилуксусная кислота, выделенная серной кислотой из соли, еще не совсем чистой, большей частью остается жидкой при обыкновенной температуре, но кристаллизуется тотчас после высушивания фосфорным ангидридом и после перегонки. Для сравнений с показаниями Фриделя и Сильва я определил растворимость триметилуксусной кислоты в воде и сделал пробы приготовления некоторых солей. Определение растворимости было сделано титрованием раствора, приготовленного продолжительным взбалтыванием избытка кислоты с водой, и оказалось, что при +20° растворяется 1 ч. триметилуксусной кислоты в 40 ч. воды (по Фриделю и Сильва — 1 ч. в 45,5 ч. воды при +20°). Небольшие пробы цинковой и медной соли триметилуксусной кислоты получены были осаждением. Приготовлена была также натровая соль. Все соли оказались по свойствам отвечающими показаниям названных химиков. Соль цинка и соль меди — обе трудно растворимы; первая является

в виде белого кристаллического осадка, жирного на ощупь и похожего на растертый тальк, а осадок медной соли представляет красивый порошок яркого сине-зеленого, бирюзового цвета. Натровая соль кристаллизуется в плоских призмах и хорошо растворяется в спирте.

Основываясь на всех этих данных, я считаю вполне вероятным, что Фридель и Сильва имели в руках триметилуксусную кислоту, образовавшуюся при окислении пинаколина, в виде второстепенного продукта, подобно тому, как немного изомасляной кислоты происходит при окислении триметилкарбинола. Самый пинаколин, по моему предположению, есть не что иное, как метилобутильный кетон, с третичным бутилом в составе, т. е. имеющий строение $CH^3—CO—C(CH^3)^3$. Его образование из пинакона выразится тогда равенством:



$$\begin{matrix}(CH^3)^2C(HO)\\ |\\ (CH^3)^2C(HO)\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix}(CH^3)^3C\\ |\\ CH^3-CO\end{matrix}$$

а пинаколинный алкоголь является не третичным, а *вторичным* алкоголем строения

$$\begin{matrix}(CH^3)^3C\\ |\\ CH^3-CH(HO)\end{matrix}$$

и ход его окисления не будет казаться противоречащим тем правильностям, которые до сих пор были наблюдаемы. Происхождение пинаколина из пинакона было бы таким образом вполне аналогично образованию алдегида из гликола[2].

Надеюсь, что Фридель и Сильва, изучая свою кислоту более подробно, подвергнут ее сравнению с триметилуксусной кислотой.

С.-Петербург. $\frac{\text{Марта 27}}{\text{Апреля 8}}$ 1873 г.

22

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭТИЛЕННОГО РЯДА И О ПРЕВРАЩЕНИИ ЭТИЛЕНА В ЭТИЛЬНЫЙ АЛКОГОЛЬ[1]

(Совместно с В. Горяиновым)

Журнал Русского химического общества, 1873, *5*, 302—305

Между уплотненными углеводородами ряда этиленного — полиоленами Шнейдера — один диамилен был предметом исследований, стремившихся к определению его химического строения. Шнейдер, которому мы обязаны исследованиями продуктов окисления диамилена, предполагает, что частица этого углеводорода содержит 4 атома углерода, соединенных в виде замкнутой цепи. Этот способ соединения можно бы назвать тетрольной группировкой. Трудно однакоже принять такую гипотезу, потому что между достаточно исследованными веществами до сих пор неизвестно таких, в которых было бы необходимо предположить присутствие тетрольной группы.

Другая гипотеза относительно строения диамилена, согласная с наиболее распространенными теоретическими взглядами, состояла бы в предположении, что частица диамилена содержит 2 атома углерода, соединенных вдвойне.

Эта гипотеза требует допущения, что некоторые атомы водорода меняют свои места во время уплотнения амилена: оставляя те атомы углерода, с которыми были связаны, они должны соединяться с другими атомами того же элемента. Такое предположение не опиралось бы на аналогии. Словом, механизм уплотнения углеводородов C_nH_{2n} остается еще довольно темным. Между тем эти углеводороды представляют особый интерес; они, как кажется, примыкают до некоторой

степени к терпенам и, быть может, также к продуктам гидрогенизации ароматических углеводородов.

Разъяснение вопросов, относящихся до строения полиоленов, может быть достигнуто только через систематическое, сравнительное и подробное исследование большего числа их и, в особенности — таких, которые произойдут чрез полимеризацию различных разновидностей углеводородов этиленного ряда.

Мы сочли нужным начать исследование с простейших членов ряда и старались прежде всего уплотнить этилен. Опыты, которые были предприняты нами с этой целью, не привели к образованию полимеров, но доставили случай познакомиться с условиями, при которых этилен легко превращается в обыкновенный спирт.

При обыкновенной температуре этилен нисколько не поглощается концентрированной серной кислотой; если же приводить их в прикосновение при $+100^\circ$, в приборе с постоянным действием, построенным одним из нас для поглощения газов жидкостями и описанном около трех лет тому назад, то поглощение становится довольно быстрым и полным. Если вместо паров воды нагревать снаряд парами скипидара, приблизительно до 160°, то поглощение идет еще быстрее, почти так же быстро, как поглощение изобутилена иодоводородной кислотой.

Значительные количества этилена могут быть поглощены таким образом в сравнительно короткий промежуток времени, и если отогнать часть полученной кислой жидкости, смешав ее предварительно с большим количеством воды, и продукт перегонки обработать поташом, то получается алкоголь.

Во всех этих случаях поглощения не заметно образование какого-либо продукта, который можно было бы принять за уплотненный этилен.

В надежде, что полимеризация этилена наступит при более высоких температурах, мы заказали особую воздушную баню из листового железа, с помощью которой можно было нагревать поглощающий прибор выше 200°, но и эта попытка не привела

к желаемому результату. Также безуспешен был опыт с дымящейся серной кислотой, содержащей значительное количество ангидрида. Этилен жадно ею поглощается, но здесь происходит уже частью разрушение вещества; вытекающая из прибора кислая жидкость окрашена в темный цвет и сильно пахнет сернистой кислотой, но не содержит продуктов уплотнения.

Удобное и быстрое поглощение этилена концентрированной серной кислотой при температуре около 160° составляет факт, обещающий приобрести со временем практическое значение; если бы удалось открыть дешевый способ приготовления этилена, то он составил бы материал для добывания спирта.

Так как возвышение температуры имеет большое влияние на поглощение этилена серной кислотой, то можно, кажется, предполагать, что в известном опыте Бертело сильное и продолжительное взбалтывание служило не только для теснейшего смешения веществ, но развивало также и необходимое для поглощения количество тепла.

Имея в виду интересное наблюдение Бертело, мы пробовали также действовать на этилен фтористым бором. Смесь этого газа с этиленом была запаяна в трубку и нагрета до 200°, но, по открытии трубки и поглощении фтористого бора водой, не было заметно никакого изменения в объеме этилена. Стойкость этилена при тех условиях, при которых его высшие гомологи обыкновенно уплотняются с большой легкостью, стоит быть замеченной. Это — новое доказательство того, что строение этилена не аналогично строению пропилена, изобутилена и проч.

С пропиленом и изобутиленом мы сделали лишь несколько предварительных опытов. Пропилен уплотняется не только от действия H_2SO_4, но также и фтористого бора. Если оставить смесь двух газов в запаянной с одного конца трубке, над ртутью, при обыкновенной температуре, то замечается постепенное уменьшение объема, и в то же время поверхность ртути покрывается слоем жидкости. Уплотнение оканчивается в течение 3 или 4 дней.

Изобутилен, как известно, уплотняется с большой легкостью действием серной кислоты. При превращении этого углеводорода в триметилкарбинол, действием смеси 3-х частей крепкой H_2SO_4 с одной частью воды, всегда получается некоторое количество масла. Так как полимеризующее влияние кислоты доведено здесь до наименьшей степени, то при приготовлении триметилкарбинола должно бы, кажется, получать и самые низшие продукты уплотнения изобутилена. При перегонке этого масла оно закипело около 150°, но термометр быстро поднялся до 173°—176°, и при этой температуре перешло около половины всего количества жидкости, остальной продукт имеет более высокую точку кипения и переходит между 176°—215°.

Продукт, собранный при 173°—176°, не был совершенно чист. Он послужил нам только для нескольких предварительных опытов. Мы определили плотность его пара по методе Гофмана и получили числа, приближающиеся к тем, которые указываются теорией для *изотрибутилена* $C_{12}H_{24}$[2].

Изобутилен, при действии серной кислоты, вовсе не образует повидимому изодибутилена, что составляет замечательную разницу между ним и обыкновенным амиленом[3]. Дымящаяся азотная кислота действует очень сильно на уплотненный изобутилен, образуя тяжелое, желтое масло, способное довольно сильно сгорать при нагревании и вероятно представляющее нитропродукт.

Мы намерены продолжать эти опыты и надеемся достичь результатов, не лишенных значения по отношению к разъяснению строения полиоленов.

С.-Петербург, 12 марта 1873 г.

23

СВОЙСТВА ТРИМЕТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Журнал Русского химического общества, 1874, *6*, 139—158

Я счел нужным изучить триметилуксусную кислоту подробнее и ближе, во-первых, потому, что она простейший представитель ряда кислот, заключающих третичный алкогольный радикал, и, во-вторых — для того, чтобы окончательно разрешить вопрос о тожестве ее с кислотой, получаемой окислением пинаколина (п и в а л и н о в о й кислотой Фриделя).

Для приготовления триметилуксусной кислоты переработано было слишком 2 килограмма третичного иодистого бутила, и получено около 250 гр. кислоты. Вместе с тем количеством, которое приготовлено было прежде, я имел под руками всего около 350 гр. кислоты. Довольно значительная часть ее была превращена в магнезиальную соль, и чистая кислота, выделенная из кристаллизованной соли, высушенная фосфорным ангидридом и перегнанная — послужила для определения свойств свободной кислоты. При сравнении моей кислоты с кислотой Фриделя, я руководился не только данными, появившимися в печати, но также и теми, которые с особенной любезностью были сообщены мне Фриделем письменно. Результаты наблюдений Фриделя приводятся мною ниже (разб. шрифтом в скобках) рядом с моими. Сверх того, я имел возможность прямо сравнить кислоту, происходящую из пинаколина, с кислотой, получаемой синтезом, благодаря готовности одного из практикантов моей лаборатории г. Каширского. Г. Каширский получил из ацетона и передал в мое распоряжение некоторое ко-

личество пинаколина, и я пользуюсь здесь случаем выразить ему за это мою благодарность.

Пинаколин окислен был продолжительным нагреванием с избытком довольно концентрированной смеси раствора двухромокислого калия с серной кислотой. Полученный отгон, при насыщении углекислым калием, выпаривании и разложении соли, дал кислоту, которая в ее нечистом, сыром состоянии была легкоплавка. Для очищения, она была превращена, осаждением, в цинковую соль и разложением этой соли получена довольно чистая твердая кислота.

Чистая, сухая триметилуксусная кислота, выделенная из магнезиальной соли, обнаружила при перегонке почти постоянную точку кипения. При нормальной высоте барометра в 760 мм наибольшая часть ее переходила при 163°,7—163°,8, причем весь столб ртути термометра находился в парах кипящей кислоты. Два термометра Гейслера (в Бонне), мной употребленные при этом, дали согласное показание. Точка плавления и застывания кислоты лежит при +35°,3—35°,5. Застывая, чистая кислота вся сполна превращается в твердую массу, в которой вовсе не заметно присутствия жидкости, между тем как при меньшей чистоте препарата масса твердого вещества является обыкновенно пропитанною небольшим количеством жидкости. Когда начинается застывание расплавленной кислоты, представляющей прозрачную бесцветную жидкость, то сначала, около стенок сосуда, хорошо видно образование перистых кристалликов, состоящих из иголочек, идущих под прямым углом от общих осей. Когда бóльшая часть вещества затвердела, а меньшая еще осталась жидкой, то наступает каждый раз выделение значительной массы пузырьков газа из этой жидкости, и так как затвердевание в то же время продолжается, то обыкновенно часть выделяющегося газа остается замкнутой в твердой массе кислоты и приподнимает ее поверхность. Я не исследовал натуру выделяющегося газа, но так как кислота, при многократном плавлении и застывании, не претерпевает химического изменения, то полагаю, что в

расплавленном состоянии она обладает способностью поглощать атмосферный воздух или которую-либо из его составных частей; и обратно выделять их при застывании. Когда почти все количество кислоты затвердело в однородную полупрозрачную массу, то при дальнейшем охлаждении появляются в некоторых местах этой массы белые точки, которые потом быстро разрастаются, превращаясь в белые разветвленные линии и плоскости. Явление это также условливается отчасти упомянутым выделением газа, который, в виде мелких пузырьков, расположенных рядами, распределяется в кристаллической массе вещества, так сказать, раскалывая ее и придавая ей по местам белый вид, между тем как сокращение вещества от охлаждения помогает этому раскалыванию. Ход застывания и последующее выделение пузырьков газа можно также хорошо наблюдать под микроскопом, в тонких слоях кислоты, замкнутых между стеклами. Если совершенно застывшую полупрозрачную и только местами белую массу кислоты подвергать охлаждению, приблизительно до 0°, то в ней вскоре появляются белые непрозрачные матовые пятна, которые затем разрастаются, и все вещество принимает совершенно новый вид: кислота становится снежнобелой, совершенно теряет прозрачность и представляется тогда состоящей из спекшейся массы лучистых шелковистых иголок. Изменение это также может быть наблюдаемо в тонких слоях под микроскопом, и при этом видно ясно, что все сложение вещества изменяется. Проф. С.-Петербургского университета М. В. Ерофеев не отказал мне рассмотреть ближе кристаллические свойства кислоты. Определить форму ее кристаллов оказалось невозможным, но найдено было, что ни в том, ни в другом состоянии кислота не действует на поляризованный луч и представляет следовательно кристаллы, принадлежащие к правильной системе. (То же самое известно относительно кислоты, получаемой из пинаколина, которая, по Фриделю, кристаллизуется в дендритах, состоящих из правильных октаэдров.) Раз-

превратившись, охлаждением, в белое непрозрачное состояние, триметилуксусная кислота сохраняет его довольно долго и требует многих дней для обратного постепенного перехода в полупрозрачное состояние. При продолжительном сохранении кислоты в твердом виде, бóльшая часть ее—вероятно, вследствие колебаний внешней температуры — мало по малу сливается в более прозрачную льдянистую стекловидную массу, которая, при разламывании, раскалывается на крупные угловатые куски. Плоскости, ограничивающие эти куски, отвечают повидимому плоскостям кристаллов, из которых сложена масса льдянистого вещества.

Уд. вес триметилуксусной кислоты в жидком виде был найден при 50° = 0,905; ее коэффициент расширения для 1°, в пределах температуры между +50° и +75° = 0,00112, а между +75° и +100° = 0,00120. Принимая первый из этих двух коэффициентов и для температур между 0° и +50°, вычисленный уд. вес кислоты в жидком состоянии при 0° будет = 0,944.

Числа эти выводятся из следующих данных:

Вес воды при + 50° = 11,8050 гр.

Вес того же объема кислоты при + 50° = 10,6845 гр.

Вес кислоты, помещающейся в том же сосуде при + 75° = 10,3990 гр., или, с поправкой на расширение стекла, вес прежнего объема кислоты при + 75° = 10,3925 гр.

Вес кислоты, помещающейся в том же сосуде при+100°=10,1025 гр., а с поправкой вес прежнего объема кислоты при + 100° = 10,0889 гр.

Что касается образчика кислоты, полученной из пинаколина и очищенной превращением в цинковую соль, то ее вид и все явления при застывании и охлаждении были совершенно одинаковы с описанными выше; точка кипения лежит близ 163°,5 (163° по наблюд. Фриделя), а температура плавления была около +33° (29°—30° по Фриделю). Повторенными отделениями застывшей части от жидкой, Фриделю не удалось повысить температуру плавления его кислоты выше 30°, а употребленное мной очищение посредством цинковой соли повысило ее, как видно из сказанного, еще на 3°.

Обстоятельство это, вместе с полным сходством во всех других отношениях, служит, мне кажется, достаточным доказательством того, что небольшой разнице в точках плавления синтетически-полученной триметилуксусной кислоты и кислоты, образующейся из пинаколина, нельзя придавать существенного значения. Имея мало последней кислоты, я счел лишним пробовать далее очищать ее. Притом, я убедился, что весьма малая примесь кислоты уксусной к синтетической триметилуксусной кислоте уже понижает точку плавления этой последней до +32°,5.

Соли триметилуксусной кислоты почти все более или менее растворимы в воде и алкоголе и вообще трудно смачиваются водой. Многие из них легко теряют кислоту. В то же время — и что особенно характеристично — существуют для калия, натрия и свинца кислые соляные соединения, совершенно определенные, хотя и легко разлагающиеся. Для того, чтобы сохранить цельность описания, я упомяну здесь и о тех солях, которые уже были мной исследованы и описаны прежде.

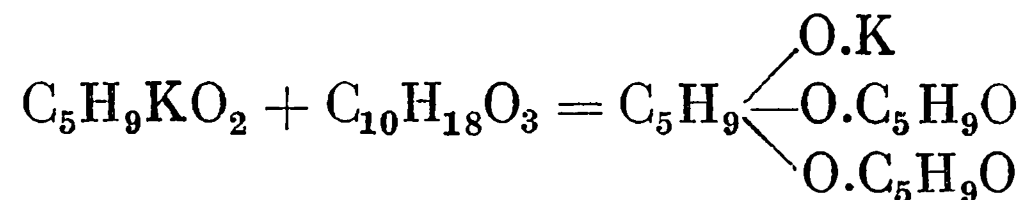
Соли калия. При постепенном насыщении триметилуксусной кислоты достаточно концентрированным щелоком углекислого или едкого кали наступает момент, когда вся жидкость превращает[ся] в твердую белую кашицу. При нагревании все растворяется, и раствор застывает при охлаждении в массу длинных, идущих от общих центров, белых шелковистых иголок, одаренных гибкостью и некоторой упругостью. Прожатая в бумаге соль представляет массу спутанных игол. При высушивании над серной кислотой под обыкновенным давлением соль эта значительно теряет в весе, причем, судя по запаху, выделяется часть свободной кислоты. При дальнейшем высушивании вес вещества делается постоянным.

В этом виде оно отвечает формуле $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O_2$ *

---

* Недавно и для уксусной кислоты показал Лекёр (C. r., 1874, *78*, 1046) существование трекислой соли подобного состава, между тем как до сих пор известны были две только двукислые уксусные соли (водного и безводного). Я прочитал об этом уже после сообщения моей работы.—*А. Б.*

или, быть может, формуле



$$C_5H_9KO_2 + C_{10}H_{18}O_3 = C_5H_9 \begin{cases} O.K \\ O.C_5H_9O \\ O.C_5H_9O \end{cases}$$

Такой состав выводится из количества, содержащегося в кислом соединении калия, и из количества получаемой из него средней калиевой соли.

1) 0,2715 гр. соли дали 0,0590 гр. KCl*.
2) 0,4205 гр. соли дали 0,0900 гр. KCl

В процентах:

Опыты		Теория	
1	2	для $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O_2$	для $C_5H_9KO_2 + C_{10}H_{18}O_3$
K = 11,83	11,22	11,36	11,99

0,1010 гр. кислой соли дали 0,2255 гр. средней, теория же требовала бы получения 0,2065 гр. для формулы $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O$ и 0,2179 гр. для формулы $C_5H_9KO_2 + C_{10}H_{18}O_3$.

Вода легко смачивает сухую соль; в малом количестве воды, при нагревании, она растворяется, но прибавка большего количества воды разлагает ее: раствор мутится и кислота всплывает в виде слоя. При 100° соединение медленно разлагается, теряя кислоту; при быстром нагревании сначала плавится, а потом выделяет кислоту.

Средняя соль калия гораздо легче растворима в воде, чем описанное кислое соединение. Если к раствору кислого соединения, застывшего в массу кристаллов, прибавлять щелочи, то происходит, вместе с нейтрализацией, полное растворение. В алкоголе средний триметилуксусный калий также легко растворим, и эта растворимость дает возможность легко приготовить чистую соль, отделяя ее от избытка поташа. Как водный, так и спиртовой растворы, сгущенные выпариванием, дают,

* Все определения металлов в солях делаемы были выпариванием с кислотами по весьма удобному способу Либена, в продырявленном муфеле.

при долгом стоянии, массу мелких тонких неясных пластинчатых кристаллов. При быстром выпаривании растворы делаются сначала студенистыми, похожими на густой крахмальный клейстер, а потом засыхают в белую неявственно-кристаллическую массу. При сильном нагревании средняя соль плавится в бесцветную жидкость, застывающую при охлаждении в белую листовато-кристаллическую массу, похожую на сплавленный уксуснокислый калий. На воздухе триметилуксусный калий притягивает влажность и сильно сыреет.

Соли натрия сходны с солями калия, но кристаллизуются лучше. Кислая соль, растворимая труднее средней, образует блестящие призматические иглы, соединенные пучками, а средняя представляет тонкие прозрачные длинные пластинки, выветривающиеся на воздухе, и имеет состав $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$ (тот же состав найден Фриделем). Соль, совершенно выветрившаяся при сушке над серной кислотой, не содержит кристаллизационной воды. 0,2750 гр. кристаллизованной соли, высушенной предварительно над серной кислотой в течение 2—3 часов и обнаруживавшей первые признаки выветривания, оставили

0,2125 гр. соли, не убывающей более в весе, и дали 0,1220 гр. Na_2SO_4.

В процентах:

Опыты	Теория для выделения $2H_2O$ из $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$
$H_2O = 22{,}07$	22,50
	Теория для $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$
$Na = 14{,}37$	14,37
	Теория для $C_5H_9NaO_2$
$Na = 18{,}59$	18,54

Аммиакальная соль весьма легко растворима и кристаллизуется, при медленном выпаривании при обыкновенной температуре, в виде мелких листочков с перламутровым блеском, соединенных в дендриты. При нагревании она легко

возгоняется, быть может, превращаясь частью в амид. При сохранении ее в закрытых сосудах образуется на ней рыхлый возгон, состоящий из тонких пушистых иголок. Кислой аммиакальной соли, повидимому, не образуется.

Триметилуксусный барий $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$, уже описанный мною прежде, представляет тонкие прозрачные пластинчатые призмы, легко белеющие и выветривающиеся в сухом воздухе с сохранением своей формы (Фридель нашел в нем то же самое содержание воды).

Триметилуксусный стронций $(C_5H_9O_2)_2Sr + 5H_2O$ образует длинные, идущие от общих центров, призмы с шелковистым блеском; выветривается легко, причем кристаллы рассыпаются; растворяется в воде значительно труднее бариевой соли.

0,1895 гр. кристаллизованной слегка высушенной соли дали 0,0910 гр. сернокислого стронция.

В процентах:

Опыт	Теория для $(C_5H_9O_2)_2Sr+5H_2O$
Sr=22,90	23,05

Триметилуксусный кальций $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ [$(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$ по Фриделю] довольно легко растворим в воде, — в горячей воде легче, чем в холодной, и легко кристаллизуется в призмах с шелковистым блеском, соединенных пучками. Раз выкристаллизовавшись, соль растворяется медленно, если нагревать ее в маточном растворе. Это происходит вероятно от того, что она трудно смачивается, и от того, что частью разлагается при нагревании, теряя кислоту с поверхности кристаллов. При высушивании в воздухе, над серной кислотой, соль теряет только $4H_2O$ *, но при 100° выделяется

* Обстоятельство это, при незначительной разнице процентных цифр (выделение $4H_2O$ из соли $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$ составляет 22,93%, а выделение того же количества воды из соли $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ = 21,68% потери) могло ввести Фриделя в ошибку относительно содержания кристаллизационной воды. Фридель вероятно судил о составе по убыли веса при высушивании при обыкновенной температуре.

медленно и последняя частица воды. Это доказывается как определениями веса, так и определениями содержания кальция.

1) 0,2850 гр. кристаллизованной соли потеряли при высушивании в воздухе, над серной кислотой, при обыкновенной температуре 0,0625 гр.

2) 0,2865 гр. такой же соли потеряли в весе при тех же условиях 0,0620 гр.

В процентах:

	Опыты		Теория для выделения
	1	2	$4H_2O$ из соли, содержащей $5H_2O$
H_2O =	21,93	21,71	21,68

3) 0,1880 гр. соли, высушенной и не теряющей более в весе при обыкновенной температуре, при высушивании в течение нескольких дней при 100°, оставили 0,1765 гр. безводной соли и дали 0,0995 гр. $CaSO_4$.

4) 0,2185 гр. соли, высушенной при обыкновенной температуре, дали 0,1150 гр. $CaSO_4$.

5) 0,3165 гр. такой же соли дали 0,1695 гр. $CaSO_4$.

В процентах: .

	Опыты			Теория		
	3	4	5	для выдел. H_2O из $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$	для $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$	для $(C_5H_9O_2)_2Ca$
Потеря при 100° из соли, высушенной при обыкн. температуре, H_2O=	6,11	—	—	6,92	—	—
В соли, высушенной при обыкн. температуре, Ca=	15,56	15,47	15,74	—	15,38	—
В соли, высушенной при 100° . . . . Ca=	16,57	—	—	—	—	16,52

При нагревании известковой соли получается белый возгон, подобный происходящему из соли магнезиальной.

Триметилуксусный магний $(C_5H_9O_2)_2Mg + 8H_2O$ легко получается, насыщая, при нагревании, кислоту, облитую водой, жженой магнезией. Концентрированный горячий раствор застывает при охлаждении в твердую массу листоватых кристаллов. Из менее концентрированных растворов, при медленной кристаллизации, соль выделяется в весьма больших, но очень тонких прозрачных пластинках, обнаруживающих спайность, параллельную большим плоскостям, и похожих на слюду. Даже из малых количеств раствора получаются нередко большие пластинки. Растворы этой соли весьма склонны сохранять пересыщенное состояние и большей частью начинают кристаллизоваться только от прикосновения с кристаллом соли. При нагревании растворов соль легко теряет кислоту, и раствор мутится; прибавка нескольких капель снова осветляет. Если нагревать прозрачный кристалл в концентрированном растворе соли, то он делается белым и мутным, вследствие потери воды, а быть может также — и потери части кислоты. В сухом воздухе, при обыкновенной температуре, соль легко выветривается, белея, а во влажном сыреет.

1) 0,4565 гр. кристаллизованной слегка обсушенной соли потеряли в весе, при сушении в воздухе над серной кислотой, 0,1840 гр.

2) 0, 8855 гр. такой же, но несколько более обсушенной соли, потеряли 0,3470 гр.

3) 0,4395 гр. соли, высушенной над серной кислотой до прекращения убыли веса, дали при смачивании NHO_3 и прокаливании 0,0775 гр. MgO.

4) 0,4780 гр. такой же соли дали 0,0805 гр. MgO.

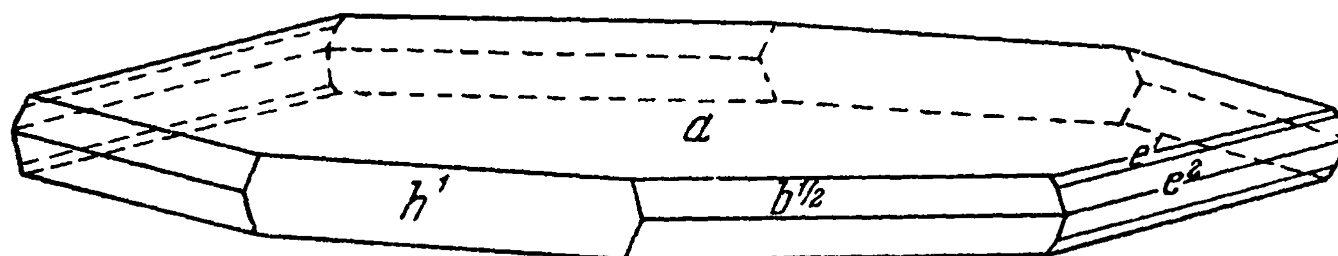
В процентах:

	Опыты				Теория	
	1	2	3	4	для $(C_5H_9O_2)_2Mg + 8H_2O$	для $(C_5H_9O_2)_2Mg$
H_2O =	40,30	39,18	—	—	38,92	—
Mg =	—	—	10,69	10,01	—	10,62.

Я должен благодарить проф. М. В. Ерофеева за кристаллографическое исследование триметилуксусного магния, о котором он сообщил мне следующее:

«Кристаллы относятся к ромбической системе

a : b : c = 1 : 0,9227 : 2,4974



(c — главная, b — макро- и a — брахи-ось)».

«На кристаллах встречаются плоскости следующих форм»:

	по Леви:	по Миллеру:	по Науманну:
базопинакоида	a	(001)	oP
макропинакоида	h^1	(010)	$\infty\bar{P}\infty$
пирамиды	$b^1/_2$	(111)	P
брахидомы	e^1	(101)	$\breve{P}\infty$
»	e^2	(201)	$2\breve{P}\infty$

«Кристаллы представляют тонкие пластинки вследствие сильного развития плоскостей базопинакоида *a*. Параллельно этим плоскостям идет очень совершенная спайность. Плоскости остальных форм очень узки, что мешает, с одной стороны, измерению каких-либо других углов, кроме углов, образованных различными плоскостями с плоскостию базопинакоида. С другой стороны, тому же мешает и спайность по плоскости базопинакоида; спайность эта настолько совершенна, что, при налепливании кристаллов на подставку гониометра, они постоянно делились на листочки».

«Измерены были на гониометре Митчерлиха с двумя трубами следующие углы»:

	Измерено	Вычислено
a : h¹	90° (приблиз.)	90°
a : b¹/₂	*105.°11′	—
a : e¹	*111.°49′	—
a : e²	101.°32′	101.°41′

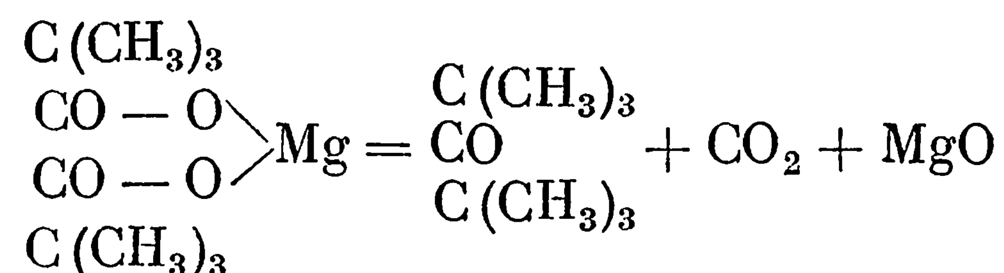
«Величины эти суть средние из нескольких измеренных».

«В ромбическом характере кристаллов убеждают следующие величины нескольких углов a : e², измеренные на одном и том же кристалле»:

a : e² (001 : 201) = 101.°29′
a : e² (001 : 20$\overline{1}$) = 101.°28′

«Кроме того, такой же ромбический характер кристаллов доказывают оптические свойства их. На плоскости базопинакоида, в поляризационном микроскопе, были видны две оптические оси, не представляющие дисперсии биссектрисс. Оси эти лежали в плоскости параллельной брахипинакоиду».

Если триметилуксусный магний, лишенный кристаллизационной воды, подвергается нагреванию, то он разлагается с образованием весьма рыхлого белого пушистого кристаллического возгона и выделением углекислоты. Возгон легко растворяется в воде и кристаллизуется, если раствор испаряется медленно при обыкновенной температуре. Это белое кристаллическое вещество представляет, быть может, т р е т и ч н ы й д и б у т и л - к е т о н, который мог бы здесь образоваться по уравнению:



$$\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CO-O \\ CO-O \\ C(CH_3)_3 \end{matrix} > Mg = \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CO \\ C(CH_3)_3 \end{matrix} + CO_2 + MgO$$

Триметилуксусный цинк, о котором уже было упоминаемо в прежней моей работе, может быть получен в довольно больших листоватых кристаллах с перламутровым блеском. Если смешиваются концентрированные растворы, то осадок этой

соли происходит почти мгновенно, и является тогда в виде очень мелких чешуек, жирных на ощупь и трудно смачиваемых водой. Осадок этот, высушенный на открытом воздухе (над H_2SO_4 вероятно и эта соль потеряла бы всю воду; см. ниже) при обыкновенной температуре, содержит повидимому частицу воды $(C_5H_9O_2)_2Zn + H_2O$.

0,2995 гр. такой соли дали при смачивании NHO_3 и прокаливании 0,0850 гр. ZnO.

В процентах:

Опыт	Теория для $(C_5H_9O_2)_2\ Zn + H_2O$
Zn = 22,77	22,80

Если же смешивать растворы разведенные, то кристаллизация начинается спустя несколько секунд, и жидкость застывает в массу тонких белых блестящих довольно широких чешуек. При сбалтывании осажденной соли с значительным количеством воды, часть ее повидимому разлагается, вероятно образуя основную соль, а бо́льшая часть растворяется. В 100 ч. раствора, насыщенного при +20°, содержится около 1,7 ч. безводной соли (11,07 гр. такого раствора дали 0,0575 гр. ZnO (Фридель нашел соль цинка мало растворимой). При выпаривании раствора над серной кислотой в разреженном воздухе при обыкновенной температуре получается красивая довольно крупная листоватая кристаллизация, и кристаллы эти вероятно также содержат воду, которая однакоже выделяется совершенно при обыкновенной температуре, если соль лежит несколько дней в сухом воздухе над серной кислотой.

0,3180 гр. соли, высушенной таким образом, дали 0,0975 гр. ZnO.

В процентах:

Опыт	Теория для $(C_5H_9O_2)_2Zn$
Zn = 24,60	24,42

В спирте цинковая соль довольно растворима и, при медленном выпаривании раствора без нагревания, кристаллизуется в иголках, соединенных в пучки, очень похожих на соль кадмия, кристаллизованную из воды. При нагревании в растворе, средняя соль легко освобождает часть кислоты, превращаясь в соль основную, почти нерастворимую, которая, при охлаждении смеси, снова растворяется, переходя на счет отделившейся во время нагревания кислоты в среднюю соль. На этом основывается характерное явление: раствор средней соли, приготовленный в холоде, застывает при нагревании в белую рыхлую как бы студенистую массу, снова и вполне растворяющуюся при охлаждении, если часть освободившейся кислоты не улетела. Холодный раствор обнаруживает едва заметную кислую реакцию на лакмусовую бумагу, в нагретом же застывшем растворе кислая реакция совершенно явственна. Осадок, выделившийся нагреванием, быстро отфильтрованный при температуре около 100° и высушенный над H_2SO_4, представляет снежно-белый рыхлый порошок, обладающий, судя по слабому жемчужному блеску, кристаллическим сложением. Он представляет основную соль, состав которой, по содержанию цинка, приближается к формуле $C_5H_9(Zn.HO)O_2$.

0,1235 гр. основной соли дали 0,0495 гр. ZnO.

В процентах:

	Опыт	Теория для $C_5H_9(Zn.HO)O_2$
	Zn = 32,16	35,51

Триметилуксусный кадмий получен был, насыщая кислоту углекислым кадмием. Он довольно легко растворим и кристаллизуется в иглах, соединенных пучками.

Соли свинца. Кроме *среднего триметилуксусного свинца* существует особое *кислое* соединение и также *основные* соли.

Средняя соль $(C_5H_9O_2)_2Pb$ получается осаждением при смешивании концентрированных холодных растворов триметилуксусного калия или натрия и уксусного свинца, в виде белого

весьма объемистого порошка, трудно смачиваемого водой и не имеющего явственно кристаллического сложения. При смешивании горячих не очень крепких растворов осадок является явственно-кристаллическим, а если взять горячие еще более разведенные растворы и если употребленный раствор триметилуксусной соли слегка кисел, то может вовсе не происходить осадка, и тогда соль кристаллизуется из смеси по прошествии некоторого времени. В таком же кристаллическом виде получается соль при выпаривании, над серной кислотой при обыкновенной температуре, раствора ее, приготовленного сбалтыванием осажденной соли с значительным количеством воды. Кристаллы имеют вид прозрачных довольно толстых, коротких призм и, после совершенного высушивания над SH_2O_4 при обыкновенной температуре, не содержат воды. Такой же состав имеет повидимому и осажденная порошковатая соль.

1) 0,4665 гр. кристаллизованной соли дали при смачивании NHO_3 и прокаливании 0,2545 гр. PbO.

2) 0.3190 гр. осажденной порошковатой соли дали 0,1700 гр. PbO.

В процентах:

	Опыт 1	Опыт 2	Теория для формулы $(C_5H_9O_2)_2Pb$
Pb =	50,67	49.46	50,61

Средняя соль довольно легко растворима в горячем иодистом этиле, который не действует на нее при своей температуре кипения, но медленно действует при 100°. При выпаривании раствора соль выделяется в мелких иголках. В эфире и спирте соль также растворяется, хотя трудно и разлагаясь частью под влиянием спирта. При выпаривании получаются из обоих растворов шелковистые иглы. Получаемые из спирта кристаллы тускнеют на воздухе и вероятно содержат алкоголь.

Даже холодная вода растворяет одну только часть соли и разлагает другую — оставляя белый рыхлый порошок основной соли, так что без прибавки свободной кислоты полное растворение соли не возможно, и раствор, получаемый из

средней соли, всегда обладает слабой кислой реакцией. Горячая вода еще легче вызывает это разложение. Поэтому, если кисловатый раствор средней соли подвергать выпариванию не при обыкновенной температуре, а в водяной бане, то получается основная соль в виде кристаллических пленок, и подобные же беловатые пленки тотчас выделяются на стенках сосуда, когда раствор средней соли нагревается до кипения.

Состав как той основной соли, которая выделена водой в холоде, так и получаемой выпариванием раствора при $+100^{\circ}$, приближается к формуле $C_5H_9(Pb.HO)O_2 + 2((C_5H_9O_2)_2Pb)$.

1) 0,0375 гр. белого высушенного при обыкнов. температ. остатка от сбалтывания осажденной средней соли с водой, в холоде, дали 0,0220 гр. PbO.

2) 0,4280 гр. вещества, полученного выпариванием раствора при 100° и высушенного при обыкнов. температуре, дали 0.2995 гр. PbO.

В процентах:

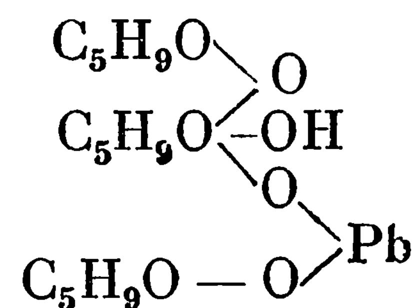
	Опыты 1	Опыты 2	Теория
Pb =	54,40	55,09	54,33

В снежно-белом порошке, трудно смачиваемом водою, остающемся при кипячении средней соли с значительным количеством воды, найдено было 69,19% Pb. Он заключает следовательно соединения более основные, чем $C_5H_9(Pb.HO)O_2$ (треб. 63,70% Pb) и даже чем $(C_5H_9O_2)_2(Pb_2O)$ (треб. 65,50% Pb).

В сухом состоянии кристаллизованная средняя соль, при 100°, теряет также кислоту понемногу, и кристаллы тускнеют. При сильном нагревании же сначала плавится, а потом разлагается, оставляя PbO и производя белый возгон того же вещества вероятно, которое происходит из соли магния.

Кислое соединение получается, если кипятить кислоту с водою и малым количеством окиси свинца или средней или основной соли. Явления, наблюдаемые здесь, весьма своеобразны. Кислота превращается в тяжелое мутное масло, тонущее в жидкости и застывающее при охлаждении. Раствор, находящийся над этим маслом — если только избыток кислоты не велик —

при охлаждении сначала мутится, а потом выделяет длинные шелковистые иголки. Прибавляя окиси свинца или основной средней соли, можно достигнуть такой степени насыщения, что упомянутое тяжелое масло превращается в твердое вещество, а раствор не мутится более перед выделением характерных кристаллов кислого соединения. Дальнейшая прибавка тех же веществ — и даже воды — доводит раствор до того, что он перестает кристаллизоваться при охлаждении и содержит тогда, вероятно, среднюю соль. Прибавка триметилуксусной кислоты опять вызывает образование кислого соединения. Кристаллы этого соединения при высушивании над серной кислотой спекаются, теряя кислоту, а тело, просушенное на воздухе в течение нескольких часов, отвечает по количеству свинца формуле $(C_5H_9O_2)_2Pb + C_5H_{10}O_2 =$



0,4680 гр. соли дали 0,2030 гр. PbO.

В процентах:

	Опыт	Теория
Pb =	40,25	40,50

Кислота, полученная окислением пинаколина, была также испытана относительно образования свинцовых солей, кислой и средней. Она обнаружила те же самые явления, как и триметилуксусная кислота, полученная синтезом.

Триметилуксусное серебро, описанное мною вкратце уже прежде, весьма похоже на свинцовую соль, если сравнивать оба вещества в их порошковатом состоянии, осажденные из концентрированных растворов: оба они одинаково объемисты и трудно смачиваются водой. Кристаллы триметилуксусного серебра, получаемые при медленной кристаллизации, напр. испарением раствора при обыкновенной температуре, довольно

сходны с кристаллами уксуснокислого серебра. В спирте — особенно в горячем — серебряная соль легче растворима, нежели в воде, и получается при охлаждении в виде коротких тонких шелковистых малоблестящих иголочек, соединенных в пучки. При разложении сухой соли нагреванием не получается пушистого твердого кристаллического возгона.

Триметилуксусная закисная ртуть получается двойным разложением в виде белого трудно смачивающегося осадка; в воде трудно растворима и при кипячении с ней несколько сереет, разлагаясь вероятно частию на окисную соль и металл; из горячего водного раствора получается при охлаждении мохообразная кристаллизация, состоящая из чрезвычайно тонких и нежных белых иголочек, одаренных легким перламутровым блеском.

Триметилуксусная окисная ртуть растворима в воде гораздо легче закисной соли. Раствор сулемы не дает осадка с раствором триметилуксуснонатриевой соли; но ртутная окисная соль получена была, растворяя окись ртути в кислоте, облитой водою. Из горячего раствора соль кристаллизовалась при охлаждении в виде белых блестящих иголок, напоминающих уксуснокислое серебро.

[*Триметил*]*уксуснокислая окисная медь* получается двойным разложением в виде трудно-смачивающегося почти нерастворимого в воде порошка, имеющего весьма красивый и яркий зелено-голубой, бирюзовый цвет. Она мало растворима в воде, но довольно легко растворяется в горячем спирте, образуя темный почти непрозрачный голубо-зеленый раствор. При медленной кристаллизации получаются из него красивые довольно крупные черно-зеленые призмы, легко и быстро выветривающиеся на воздухе и принимающие при этом яркобирюзовый цвет. (Те же свойства были наблюдаемы Фриделем, который нашел состав $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O$ для осажденной соли, а для соли, кристаллизованной из спирта, считает вероятной формулу $2[(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O] + C_2H_6O$.) При нагревании сухая соль разлагается, оставляя

медь и производя массу рыхлого пушистого белого возгона (то же найдено Фриделем), который легко растворим в воде и не содержит меди. Возгон этот не представляет закисной медной соли и скорее тожествен с тем, который получается из некоторых других солей, как было сказано выше.

Железные соли получаются в виде осадков, двойным разложением. С раствором трехлористого железа получается осадок рыжего цвета, а с раствором железного купороса — белый осадок, вскоре темнеющий и потом делающийся рыжим.

Из *сложных эфиров* триметилуксусной кислоты приготовлены мной метильный, этильный и эфир триметилкарбинола.

Два первые эфира приготовлены были нагреванием в запаянных трубках до 100° иодистого метила и иодистого этила с сухим порошковатым триметилуксусным свинцом и очищены перегонкой над сухой серебряной солью. Оба они представляют легкие бесцветные жидкости, незастывающие при 20°, одаренные каждая особым ароматическим запахом.

Триметилуксусный метил кипит около 100°—102°.

Триметилуксусный этил кипит около 118°,5 (весь столб ртути термометра в парах, давление 760 mm.); уд. вес его при 0° найден = 0,875 (вес воды = 2,4770 гр., вес того же объема эфира = 2,1685 гр.). (Для этильного эфира кислоты, полученной из пинаколина, Фридель нашел точку кипения 118°,5, уд. вес при 0° = 0,8773, а при +20° = 0,8535.)

Триметилуксусный эфир триметилкарбинола был приготовлен действием третичного иодистого бутила на сухое порошковатое триметилуксусное серебро. Реакция совершается немедленно и очень энергично с выделением теплоты и некоторого количества изобутилена. Для того, чтобы умерить действие, серебряная соль была облита сухим эфиром, а иодюр разведен им же и прибавлялся к соли понемногу, охлаждая сосуд. По окончании приливания смесь нагревалась несколько времени в водяной бане с обратно-поставленным холодильником.

Эфир отогнан был из водяной бани и потом, из параффиновой бани, отогнана остальная жидкость, заключающая довольно много свободной триметилуксусной кислоты. После нескольких фракционированных перегонок получился продукт, кипящий от 130° до 150°. Обрабатывая его при нагревании баритовой водой или водным щелоком кали, эфир был освобожден от кислоты и, после высушивания над хлористым кальцием, подвергнут фракционировке. Главная часть вещества собрана при 134°—135° (весь столб ртути в парах). Приготовленное таким образом тело представляет довольно чистый эфир. Сжигание его с окисью меди дало результаты, довольно согласные с формулой $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9[C(CH_3)_3]O_2$.

0,2475 гр. вещества дали 0,6235 гр. CO_2 и 0,2600 гр. H_2O.

В процентах:

	Опыт	Теория
	C = 68,70	68,35
	H = 11,67	11,39

Эфир представляет бесцветную маслообразную жидкость, имеющую особый слабый ароматический запах. Он легче воды и не растворим в ней. При —20° остается жидким. Баритовая вода и весьма концентрированный водный щелок кали не разлагает его даже при продолжительном нагревании в водяной бане. Алкогольный раствор едкого кали и крепкая иодистоводородная кислота легко омыляют эфир. В первом случае получается соль триметилуксусной кислоты и триметилкарбинол, легко узнаваемый по легкому превращению в иодюр действием HJ в холоде, а во втором случае образуется третичный бутильный иодюр и свободная триметилуксусная кислота. В обоих случаях кислота была выделена в свободном твердом виде, а иодюр охарактеризован быстрым превращением в триметилкарбинол при действии окиси серебра и воды.

Имея в виду легкость, с которой выделяются элементы воды из состава триметилкарбинола, можно было ожидать, что и описываемый эфир может быть способен выделять воду.

При нагревании его до 100° с фосфорным ангидридом, он действительно претерпевает изменение, и получается жидкость, уже не омыляющаяся в триметилкарбинол и триметилуксусную кислоту. Жидкость эту я не исследовал ближе.

Не только описанный эфир — производное твердой кислоты и твердого алкоголя — представляет жидкость, но также и смесь триметилуксусной кислоты с триметилкарбинолом. Смешаны были эквивалентные количества чистой твердой кислоты и триметилкарбинола, который хотя и был жидок при обыкновенной температуре, но сполна застывал при небольшом охлаждении. Кислота медленно растворилась в алкоголе, причем происходило некоторое понижение температуры. Полученная смесь оставалась жидкой даже при —20°.

Хлористый триметилацетил $C_5H_9OCl = \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ COCl \end{matrix}$, хлорангидрид триметилуксусной кислоты, приготовлен был, прибавляя понемногу, сначала, 1 частицу пятихлористого фосфора к 1 частице кислоты, а потом — 2 частицы сухой растертой в порошок триметилуксуснокалиевой соли к полученной жидкой смеси хлорангидрида и хлорокиси фосфора. Продукт был отогнан из параффиновой бани (из 60 гр. кислоты, употребленной в свободном состоянии и в виде соли, получено около 65 гр. сырого продукта), подвергнут перегонке над некоторым количеством той же калийной соли и затем фракционирован. Он легко разделился на две части. Высшая порция (106°—195°) представляла смесь хлорангидрида с ангидридом, а низшая, в 8—10 раз бо́льшая по количеству, кипела при 105°—106° (весь столб ртути в парах) и представляла достаточно чистый хлорангидрид *.

0, 4125 гр. вещества, при разложении алкоголятом натрия и осаждении азотнокислым серебром, дали 0,4910 гр. AgCl.

---

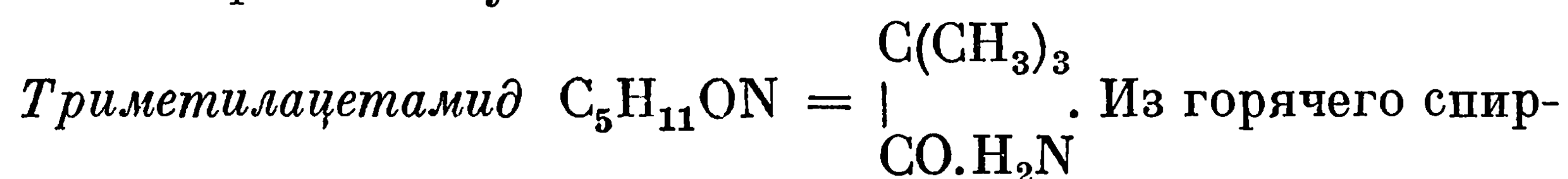
* Стоит заметить близкое совпадение температур кипения хлорангидридов и кетонов, происходящих постановкой метила на место хлора. Совпадение это имеет, по крайней мере, место для хлористого ацетила и хлористого триметилацетила (см. след. статью).

В процентах:

Опыт	Теория для C_5H_9OCl
Cl = 29,44	29,46

Хлористый триметилацетил представляет бесцветную жидкость; он легче воды и разлагается ею медленно; запах его особый слабый, но едкий, действующий на глаза.

Триметилуксусный ангидрид приготовлен нагреванием высшей, выделенной при получении хлорангидрида, порции с избытком сухой калиевой соли в запаянной трубке до 150°, в течение нескольких часов. При обработке смеси водой, соли растворились и всплыло масло, которое после высушивания подвергнуто перегонке. Продукт собран от 180° до 194°; главная часть его переходила около 190°. Ангидрид этот легче воды, бесцветен, имеет особый слабый не едкий запах, при охлаждении до —20° остается жидким. При смешивании его с водой действия не заметно; с слабым щелоком едкого кали разложение происходит довольно трудно; с крепким щелоком, при подогревании, тотчас обнаруживается сильная реакция с отделением теплоты: масло растворяется, и прибавка серной или соляной кислоты к жидкости выделяет из нее триметилуксусную кислоту. Водный аммиак действует на ангидрид медленно; а с крепким спиртовым аммиаком реакция очень энергична и тотчас кристаллизуется



Триметилацетамид $C_5H_{11}ON = \begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ CO.H_2N \end{array}$. Из горячего спиртового раствора он выделяется при охлаждении в виде тонких блестящих пластинок; в воде — особенно в горячей — растворим легко (превращаясь, кажется, частию в аммиакальную соль) и кристаллизуется из нее в иголочках. При медленном испарении при обыкновенной температуре спиртового раствора, насыщенного в холоде, триметилацетамид выделяется в виде очень больших прозрачных прямоугольных таблиц. Нагревание с фосфорным ангидридом превращает амид в триметил-ацетонитрил, легко узнаваемый по запаху и превращению в

триметилуксусную кислоту при нагревании с крепкой соляной кислотой.

Сравнение триметилуксусной кислоты, приготовленной синтетическим путем, и ее солей с кислотой, происходящей при окислении пинаколина, и с солями, из нее получаемыми,— не оставляет никакого сомнения в том, что это — одно и то же вещество: названия *триметилуксусной* и *пивалиновой* кислот становятся отныне синонимами.

С другой стороны, описанная выше способность многих солей триметилуксусной кислоты легко выделять кислоту напоминает *аметеновую* кислоту, полученную при окислении диамилена, в которой Шнейдер, как и Фридель в своей пивалиновой кислоте, считал возможным не принимать присутствия карбоксильной группы. Я склонен предполагать, что и аметеновая кислота относится к ряду аналогов триметилуксусной кислоты и обладает строением

$$\begin{array}{l} \quad CH(CH_3)_2 \\ \diagup \\ C = (CH_3)_2 \\ | \\ CO.HO \end{array}$$ [1]

Для разрешения этого вопроса уже производятся исследования в моей лаборатории, и если догадка моя подтвердится, то для вещества $C_{10}H_{20}O$, представляющего первый продукт окисления диамилена, сделается вероятною формула

$$\begin{array}{l} \quad CH(CH_3)_2 \\ \diagup \\ C = (CH_3)_2 \\ CO \\ CH(CH_3)_2 \end{array}$$

Образование уксусной кислоты, которая происходит, как известно, вместе с аметеновой, удобно объяснялось бы строением такого кетона. Определение натуры этих и подобных веществ будет, как я надеюсь, не мало содействовать разъяснению занимающего меня вопроса о механизме уплотнения углеводородов этиленного ряда.

С.-Петербург, 5 апреля 1874 г.

24

О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ПИНАКОЛИНА

Журнал Русского химического общества, 1874, *6*, 158—162

Около года тому назад я высказал предположение, что пинаколин есть не что иное, как метилбутилкетон с третичным бутилом в составе

$$CO\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

. Предположение это основывалось на тожестве пивалиновой кислоты Фриделя с моей триметилуксусной кислотой. В то время это тожество казалось мне вероятным, теперь же оно сделалось вполне достоверным. С другой стороны, в пользу кетонного строения пинаколина говорило и превращение его в пинаколиновый спирт Фриделя, изомерный (а не тожественный) с диметилизопропилкарбинолом Прянишникова и представляющий, по своему содержанию, скорее вторичный, чем третичный алкоголь. Фридель предпочитал, с своей стороны, рассматривать пинаколин как четырехметилированную окись этилена

$$\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>O$$

и, в случае тожества пивалиновой кислоты с триметилуксусною, принимать перестановку метильной группы во время окисления пинаколина, а не во время предшествующих реакций, посредством которых совершается переход от ацетона к пинаколину. В пользу такого взгляда Фридель привел, в последнее время, то обстоятельство, что из пинакона или пинаколина получается один и тот же хлорюр $C_6H_{12}Cl_2$, строение которого, по мнению Фриделя, должно

выражаться непременно формулой $\begin{matrix} C(CH_3)_2Cl \\ | \\ C(CH_3)_2Cl \end{matrix}$. Довод этот я не мог считать особенно веским, потому что строение упомянутого хлорюра, как и строение самого пинакона, нельзя считать разъясненным. Мне казалось вероятнее, что хлорюр должен иметь формулу $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{matrix}$, и если пинакон действительно представляет тетраметилированный этилен- (а не этилиден-) гликол, то все-таки весьма вероятно, что при легкости, с какой из пинакона выделяется вода, его превращению в хлорюр предшествует образование пинаколина, сопровождающееся перестановкой метильной группы, а хлорюр происходит уже потом из пинаколина[1].

Как бы то ни было, получение мною хлорангидрида триметилуксусной кислоты давало мне возможность и средства разрешить вопрос путем опыта, осуществив синтез кетона $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}$. Опыт этот сделан мной, и результат оказался вполне согласным с моими ожиданиями: полученный синтетически кетон тожествен с пинаколином, происходящим из ацетона. Синтез этот не оставляет, как я полагаю, никакого сомнения относительно строения пинаколина.

Хлористый триметилацетил реагирует на цинкметил довольно энергично. 1 частица первого вещества была по каплям прилита к 2-м частицам второго, при постоянном взбалтывании колбы, погруженной в холодную воду. Полученная почти бесцветная жидкость разложена осторожно снегом и водой; бо̀льшая часть выделившейся окиси цинка растворена прибавлением соляной кислоты и все подвергнуто перегонке. В приемнике собрался бесцветный легкий слой кетона и немного воды. Отделенный от воды кетон высушен сначала на поташе, а потом сболтан с фосфорным ангидридом, который на него при этом

не действует. Пинаколин, приготовленный из ацетона, с своей стороны, также был повторенно обработан фосфорным ангидридом, причем сначала — вероятно вследствие присутствия какой-либо примеси—ангидрид бурел, но потом начал оставаться белым, как и в кетоне, полученном синтетическим путем. При перегонке, оба вещества оказались имеющими одинаковую точку кипения: оба переходили главным образом при 105,5°—106,5°, и наибольшее количество перегонялось близ 106° (весь столб ртути в парах); оба они имели совершенно одинаковый запах, который можно назвать мятным (как назвал его Фиттиг) и который напоминает в одно и то же время и запах ацетона, и камфарный запах третичных алкоголей; оба не соединялись с двусернистокислым натрием.

Анализ пинаколина, полученного синтезом, привел к следующим результатам:

0,2395 гр. вещества при сожигании с окисью меди, под конец в струе кислорода, дали 0,6285 гр. CO_2 и 0,2530 гр. H_2O.

В процентах:

Опыт	Теория для формулы $C_6H_{12}O$
C = 71,57	72,00
H = 11,73	12,00

Определение удельного веса привело также почти к одинаковым цифрам.

	Синтет. кетон	Пинаколин из ацетона
Вес воды при 0°	= 2,4770 гр.	то же
Вес того же объема вещества при 0°	= 2,0560 гр.	= 2,0405 гр.
Вычисленный вес того же объема воды при + 50°	= 2,4482 гр.	то же
Вес того же объема вещества при + 50° (без поправки)	= 1,9400 гр.	= 1,9295 гр.
а с поправкой на расшир. стекла .	= 1,9375 гр.	= 1,9270 гр.
Отсюда удельный вес при 0°	= 0,830	= 0,823
Отсюда удельн. вес при + 50°	= 0,791	= 0,787
Коэфициент расширения для 1° между 0° и + 50°	= 0,00122	= 0,00117

Некоторая разность между цифрами, полученными для обоих образчиков пинаколина, понятна, так как при малом количестве веществ они не могли быть получены в состоянии абсолютной чистоты.

Окисление пинаколина того и другого происхождения смесью двухромокислого калия, серной кислоты и воды дали одинаковые результаты. Окисление при 100° совершается медленно в течение многих часов и сопровождается обильным выделением угольной кислоты. В отгоне, кроме небольшого количества пинаколина, не подвергшегося окислению, содержится значительное количество триметилуксусной кислоты, которую легко было изолировать и узнать по ее характерному виду.

По наблюдениям Фриделя, при окислении пинаколина, кроме триметилуксусной кислоты, углекислоты и, быть может, следов уксусной кислоты, ничего более не происходит, а количество получаемой триметилуксусной кислоты приближается к требуемому уравнением:



$$C_6H_{12}O + 4O = C_5H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Подобное превращение окислением вероятно будет иметь место вообще для кетонов, содержащих третичный алкогольный радикал. Окисление отделяет из кетонной частицы радикал, более окисляемый, хотя и более простой, первичный или вторичный, а третичный радикал, как окисляющийся труднее, остается соединенным с карбонильной группой, подобно тому, как это бывает, по исследованиям Попова, с группами ароматическими в метил-фенилкетоне и других подобных кетонах.

Теперь — когда вопрос о натуре пинаколина разрешен — остается узнать, представляет ли самый пинакон четырехметилированный этиленгликол $\begin{array}{l} C(CH_3)_2HO \\ | \\ C(CH_3)_2HO \end{array}$ или четырехметилированный этилиден-

$$\text{г л и к о л}\quad \begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ C(CH_3)(HO)_2 \end{array}$$

. В последнем случае перестановка метильной группы происходила бы во время присоединения к ацетону водорода. В пользу этилиденного строения можно бы указать на легкость, с которой пинакон выделяет воду, но, с другой стороны, обстоятельство это, ввиду легкого распадения третичных алкоголей на воду и углеводород этиленного ряда, достаточно объясняется и д в у т р е т и ч н о й натурой пинакона. Впредь до получения новых данных, правильнее будет, мне кажется, приписывать пинакону первую из двух приведенных выше формул[2]. Эта (этиленная) формула представляет некоторое преимущество в том отношении, что пинакон является четырехметилированным производным такого гликола, который действительно существует, превращение же пинакона в пинаколин (ч е т ы р е х м е т и л и р о в а н н ы й а л ь д е г и д) является,— как это было уже замечено мною прежде, вполне соответствующим образованию альдегида из этиленгликола.

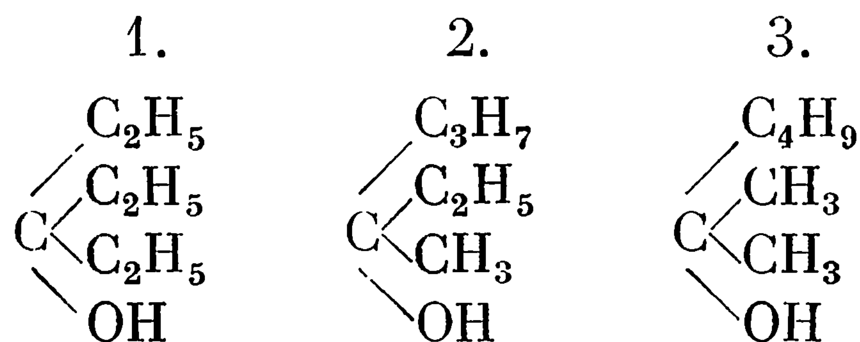
С.-Петербург, 6 апреля 1874 г.

25

О ПЕНТАМЕТИЛЭТОЛЕ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Журнал Русского химического общества, 1875, 7, 37—45

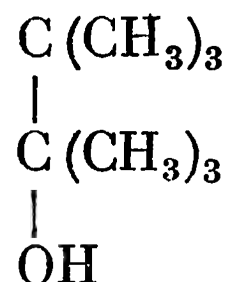
По теории предвидится существование семи третичных гептильных алкоголей, распределяющихся в три категории, состав которых может быть выражен следующими формулами:



Первой формуле отвечает одно видоизменение, триэтилкарбинол, приготовленный Нахапетьяном.— Вторая формула может изображать два видоизменения, по числу изомерных пропиловых групп; оба они еще не получены и вообще неизвестно ни одного третичного алкоголя, в котором бы все три радикала, связанные с паем угля, были различны.—Третья формула принадлежит четырем видоизменениям, по числу изомерных случаев для бутила. Из них до сих пор известно было одно, диметилизобутилкарбинол Марковникова и Павлова, заключающий бутильный радикал алкоголя брожения ($C_4H_9 = CH_2—CH(CH_3)_2$) *. Мною приготовлено теперь другое

* Способ, которым этот алкоголь получен был Марковниковым, может вероятно доставить возможность приготовить и некоторые из таких третичных алкоголей, в которых все три радикала различны.— *А. Б.*

видоизменение той же категории с третичным бутилом в составе:



Оно представляет в то же время этильный алкоголь, в котором все пять паев водорода замещены метильными группами, и поэтому может быть названо *пентаметилэтолом*.

Намерение приготовить пятиметилированный этильный спирт уже было мной высказано прежде в моей статье о получении триметилуксусной кислоты. Я надеялся встретить в этом веществе какие-либо интересные свойства — и не обманулся: некоторые производные пентаметилэтола напоминают тела терпенной группы [1].

Пентаметилэтол получен мной, соответственно общему методу синтеза третичных спиртов, действием 1 частицы хлористого триметилацетила на 2 частицы цинкметила. Только-что приготовленная смесь этих веществ имеет зеленоватый цвет и, как известно, дает пинаколин, если ее тотчас разлагать водой. Оставленная стоять при обыкновенной температуре, она мало по малу подвергается изменениям: цвет ее чрез несколько часов темнеет; он становится темнозеленым в прозрачности и красным в отраженном свете, и эта характерная дихроическая окраска сохраняется в течение нескольких недель, после чего мало по малу цвет становится светлее и красный отлив исчезает. Явления эти я склонен считать существенными признаками реакции — по крайней мере при тех условиях, под которыми сделаны были мои два опыта. Не могу однакож утверждать положительно, чтобы окрашивание не условливалось присутствием незначительного количества каких-либо примесей. Смесь, сделавшаяся светлозеленой, много недель остается в этом положении, но впоследствии в ней начинается образование

бесцветных призматических кристаллов. Смесь, приготовленная мной в конце февраля, оставалась еще жидкой в начале мая, но в конце августа я нашел ее значительной частью превращенной в массу бесцветных кристаллов, пропитанную зеленоватой жидкостью. Позже я отыскал условия, при которых образование кристаллического продукта совершается быстрее.— Если смесь нагреть в запаянной трубке, приблизительно до 100°, то выделяется довольно много газов и цвет смеси изменяется в красный; по охлаждении, она становится густой, но не кристаллизуется. Такая загустевшая от нагревания смесь почти не дает алкогольного продукта. Но если в смесь, еще не подвергавшуюся нагреванию, бросить несколько кусков металлического натрия и оставить стоять с ним несколько дней при обыкновенной температуре, а потом слить осторожно жидкость с натрия и осевшего порошковатого цинка и нагреть ее в запаянной трубке приблизительно до 60°—65° в течение нескольких часов, то она, также выделяя довольно много газов, становится красной. При охлаждении, такая жидкость почти не густеет, и бо́льшая часть ее застывает в кристаллическую массу.

Закристаллизовавшаяся смесь разлагается водою с обильным выделением метана. Когда выделившаяся окись цинка растворена прибавкой соляной кислоты, то на поверхности жидкости становится виден слой, состоящий из смеси длинных игольчатых кристаллов с маслообразными веществами. Эти последние могут заключать частью пинаколин, который, при перегонке всей жидкости, переходит сначала. Вместе с ним и вслед за ним перегоняется и главный продукт реакции, кристаллическое вещество, чрезвычайно легко улетучивающееся с парами воды; под конец идут трудно-летучие маслообразные примеси. Бо́льшая ча́сть кристаллического тела, в смеси с маслами, плавает в приемнике на водном слое, который содержит однакож и в растворе заметное количество кристаллов. Повторяя перегонки с водой и освобождая кристаллы прожиманием в бумаге от маслообразных примесей, получают продукты

достаточной степени чистоты. Для того, чтобы не потерять те части его, которые растворены в водном перегоне, этот последний насыщается поташем, причем вещество выделяется и удобно может быть отделено отгонкой.

Хорошо прожатый в бумаге и просушенный в течение получаса на воздухе кристаллический продукт был подвергнут сожиганию с окисью меди.

1) 0,2550 гр. вещества дали 0,6340 гр. углекислоты и 0,3125 гр. воды.

Другой образчик вещества, назначенного для анализа, был обработан следующим образом. Пробирка с кристаллами долгое время стояла над безводным баритом в герметически закрытом пространстве. Кристаллы превратились при этом частью в жидкость, а полужидкая масса, приведенная в прикосновение с влажным воздухом, снова сполна перешла в сухое кристаллическое вещество.

2) 0,1465 гр. этого вещества дали 0,3625 гр. углекислоты и 0,1745 гр. воды.

Результаты этих обоих анализов отвечают формуле $C_{14}H_{34}O_3 = 2C_7H_{16}O + H_2O$. А именно, вычисляя процентный состав, имеем:

	Опыты		Теория для $C_{14}H_{34}O_3$
	1	2	
C =	67,41	67,48	67,20
H =	13,61	13,23	13,60

Анализированное кристаллическое вещество, как видно из анализа и свойств, описанных ниже, есть г и д р а т п е н т а м е т и л э т о л а, соответствующий гидрату изопропильного спирта и гидрату триметилкарбинола.

Гидрат пентаметилэтола образует длинные прозрачные призматические иглы, несколько растворимые в воде, весьма легко растворимые в спирте, особенно в горячем, и в эфире.

Поташ легко выделяет его из водного раствора. Если прибавлять по-немногу воды к спиртовому раствору, то он мутится и закристаллизовывается вслед затем в массу длинных иголок. Вещество может быть довольно удобно кристаллизовано охлаждением раствора в слабом спирте, его длинные игольчатые призмы группируются в этом случае звездчато. Гидрат пентаметилэтола легко улетучивается уже при обыкновенной температуре: кристаллы, лежащие на открытом воздухе, быстро исчезают; особенно легко улетучивается вещество в состоянии влажном; если масса его, пропитанная маслообразными примесями или каким-либо растворителем, лежит на воздухе, то на ея поверхности быстро вырастают чрез выветривание иголки вещества. При нагревании с водой тело улетучивается также чрезвычайно легко: гораздо прежде, чем температура жидкости дошла до 100°, стенки склянки уже покрываются крупной сеткой длинных игольчатых кристаллов, напоминающих кристаллы триметилкарбинола, когда эти последние также образуются на стенках сосудов. Как скоро вода закипела, то вещество тотчас и быстро начинает переходить с ея парами. Часть вещества, переходя в расплавленном жидком состоянии, застывает в виде твердой массы на поверхности перегнавшейся воды; другая часть осаждается на стенках приемника в виде рыхлого возгона, состоящего из массы игольчатых кристаллов.

Запах кристаллического соединения, сильный и характерный, представляет как бы смесь запаха камфоры и плесени; вкус жгучий. При нагревании в сухом состоянии кристаллы плавятся около 83° в бесцветную жидкость, которая около 80° опять застывает в белую игольчатую кристаллическую массу. Если гидрат пентаметилэтола подьергается более сильному нагреванию, то он закипает около 100°, причем сначала по преимуществу выделяется и переходит вода, между тем как термометр, погруженный в пары, поднимается постепенно от 100° до 130°. Около этой последней температуры начинает перегоняться безводное тело. Распадение гидрата происходит медленно, как было выше упомянуто, уже при обыкновенной

температуре: кристаллы, находясь в сухом воздухе, разжижаются мало по малу; при нагревании этот процесс совершается быстрее, и если тело было продержано несколько времени в расплавленном состоянии в открытом сосуде, то некоторая часть его возгоняется в кристаллах, смоченных выделившейся из него водой, а бо́льшая часть вещества остается в безводном жидком состоянии.

Смесь раствора двухромокислого калия с серной кислотой действует на гидрат, даже и при нагревании, не быстро; с бромом, при обыкновенной температуре, реакции — по крайней мере быстрой — нет, но при 100° смесь тотчас обесцвечивается, и происходит твердый белый продукт, который, подвергаясь далее действию брома, превращается, с выделением бромоводорода, в тяжелую маслообразную жидкость. Судя по данным, изложенным ниже и относящимся к галоидангидридам пентаметилэтола и к новому соединению $C_7H_{14}Br_2$, упомянутое твердое тело есть, вероятно, смесь $C_7H_{15}Br$ и $C_7H_{14}Br_2$.

Чистый безводный пентаметилэтол я получил из кристаллического гидрата, нагревая его в течение нескольких дней до температуры около 100°, в герметически закрытом снаряде, содержавшем значительное количество безводного барита, причем барит не находился в непосредственном прикосновении с кристаллами.

Сожигание вещества привело к формуле $C_7H_{16}O$.

0,1415 гр. вещества дали 0,3745 гр. CO_2 и 0,1685 гр. H_2O.

В процентах:

	Опыт	Теория
C	= 72,18	72,41
H	= 13,23	13,79

Пентаметилэтол представляет, при обыкновенной температуре, бесцветную жидкость, застывающую при охлаждении в белую игольчатую кристаллическую массу, точка плавления который лежит около +17°. Раз расплавившись совершенно, вещество легко переохлаждается, и обыкновенно приходится

прибегнуть к сильному охлаждению для того, чтобы оно снова застыло; но если не вся масса еще расплавилась, то при температуре около $+15^\circ$ уже происходит заметное медленное застывание, причем образуются длинные иглы, близко напоминающие триметилкарбинол. Для определения точки кипения пентаметилэтола, он подвергнут был, в безводном жидком состоянии, перегонке над некоторым количеством безводного барита, в снаряде, сообщавшемся с атмосферой только посредством сушильного аппарата. Несмотря на малое количество вещества, найдена была довольно постоянная температура кипения 131°—132°, причем весь столб ртути термометра находился в парах, а высота барометра была около 760 mm.

Пентаметилэтол чрезвычайно жадно соединяется с водой, немедленно превращаясь в твердую белую кристаллическую массу гидрата. Если в сосуд, содержащий безводное тело, получает доступ атмосферный воздух, то на счет его влажности тотчас происходит образование кристаллического налета на стенках; если же вдувать в этот сосуд струю влажного воздуха, то соединение происходит уже в парах, и атмосфера сосуда наполняется блестками кристаллов гидрата. Явление это сходно с тем, которое удается наблюдать при возгонке бензойной кислоты быстрым нагреванием. Сто́ит заметить то обстоятельство, что гидрат триметилкарбинола, плавящегося при $+25^\circ$, застывает лишь при температуре ниже 0°, между тем как температура плавления гидрата пентаметилэтола лежит, наоборот, приблизительно на 65° выше точки плавления безводного соединения.

Алкогольная натура нового вещества ясно выражается в образовании галоидангидридов.

Хлорангидрид пентаметилэтола, $C_7H_{15}Cl$, получен был при постепенном прибавлении пятихлористого фосфора к кристаллическому гидрату, причем вещества немедленно реагируют энергически. Когда пятихлористый фосфор прибавлен в избытке, то жидкая смесь, предварительно прогретая немного, сбалтывалась осторожно с холодной водой. По разложении

этим путем хлористых соединений фосфора, хлорюр $C_7H_{15}Cl$ является в виде белого твердого, камфаро-подобного вещества. Как по виду, так и по запаху, он довольно близко напоминает твердый хлоргидрат скипидара; он растворим в спирте, легче в горячем, чем в холодном, и кристаллизуется из этих растворов при охлаждении в виде мелких неявственных матовых иголочек. Около 136° хлорюр плавится в бесцветную жидкость, не изменяясь; при более сильном нагревании он возгоняется, покрывая стенки сосуда белым слоем, в котором заметна звездчатая кристаллизация. На открытом воздухе вещество довольно быстро улетает при обыкновенной температуре, а при сохранении в запаянном сосуде, возгоняясь само собой, оно мало по малу образует довольно толстые прозрачные сильноблестящие призматические кристаллы. Тело это легко отдает свой хлор; при сбалтывании его с теплым раствором азотнокислого серебра, тотчас образуется муть хлористого серебра.

Имея для анализа лишь весьма малое количество материала, я мог получить только приблизительный численный результат.

0,0575 гр. вещества дали 0,0590 гр. AgCl.

В процентах:

Опыт	Теория для $C_7H_{15}Cl$
Cl = 25,38	26,39

Иодангидрид пентаметилэтола $C_7H_{15}J$ легко образуется действием иодоводорода, подобно иодангидридам других третичных спиртов. Он был приготовлен, насыщая иодистоводородным газом концентрированный раствор кристаллического гидрата в винном спирте. По мере насыщения, твердый иодангидрид выделяется и падает белыми тяжелыми хлопьями, и наконец вся жидкость превращается в кашицу. По разбавлении ее водой, иодангидрид собирается на фильтре, промывается и прожимается в бумаге. Он представляет, как и хлорангидрид, белое камфаро-подобное вещество в спирте, повидимому, растворяющееся не очень легко, при сохранении, особенно

на свете, желтеет; при нагревании довольно сильно разлагается с выделением иода, но вместе с тем часть его улетучивается, образуя кристаллический возгон. Точка плавления иодангидрида лежит около 140°—142°; при этой температуре вещество сильно окрашивается иодом и при охлаждении застывает в бурую массу.

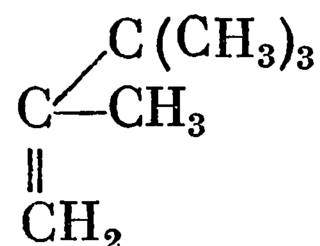
Определение иода привело к следующему результату:

0,1885 гр. вещества дали 0,1970 гр. иодистого серебра.

В процентах:

Опыт	Теория для $C_7H_{15}J$
$J = 56,47$	56,19

Из иодангидрида получен был далее гептилен C_7H_{14}, которому, по его происхождению, приходится приписать строение, выражаемое формулой:



Для получения этого углеводорода иодюр был обработан в колбочке с обратно-поставленным холодильником смесью насыщенного алкогольного раствора едкого кали с твердым едким кали. При нагревании до кипения сначала не заметно реакции, но потом она обнаруживается вдруг и быстро оканчивается, обозначаясь выделением иодистого калия. При отгонке части жидкости и при разбавлении дестиллята водой, углеводород всплывает в виде легкого маслообразного слоя.

Новый *гептилен* представляет бесцветную жидкость, не застывающую даже и в смеси снега с водным хлористым кальцием; он кипит около 78°—80°; его запах не похож на обыкновенный запах других углеводородов этиленного ряда (например амилена): он пахнет скипидаром и камфорой. Некоторая аналогия нового гептилена с терпенами выражается и в образо-

вании твердых соединений (т. е. описанных выше галоидангидридов) с соляной и иодоводородной кислотой. Они жадно поглощаются гептиленом, и немедленно происходит образование твердого камфаро-подобного вещества.

С бромом гептилен также соединяется жадно, обесцвечивая его мгновенно. Реакция эта была выбрана мной для определения натуры вещества, причем бром прибавлялся по-немногу в холоде, до тех пор пока не обнаружилось окрашивание свободным бромом. 0,2010 гр. углеводорода произвели при этом 0,5290 гр. бромистого соединения. По теории, при превращении C_7H_{14} в $C_7H_{14}Br_2$ означенное, взятое для опыта, количество углеводорода должно было дать 0,5291 гр. двубромюра.

Полученный двубромюр $C_7H_{14}Br_2$ представляет при обыкновенной температуре твердое полупрозрачное камфаро-подобное тело, тотчас расплавляющееся при малом нагревании. Если прибавлять к нему брома и подогревать, то начинает выделяться бромистый водород и происходит тяжелый жидкий маслообразный продукт.

$\frac{\text{23 ноября}}{\text{5 декабря}}$ 1874 г, С.-Петербург.

26

О ПРЕВРАЩЕНИИ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭТИЛЕННОГО РЯДА В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ АЛКОГОЛИ

Журнал Русского химического общества, 1876, *8*, 30—32

Некоторая аналогия, существующая между терпенами и гептиленом, происходящим из пентаметилэтола, навела меня на мысль попробовать, не произойдет ли соединение этого гептилена с водой при условиях, подобных тем, при которых образуется гидрат терпена из скипидара. Гептилен был запаян в трубку с водой, к которой прибавлено немного винного спирта и азотной кислоты. Спустя несколько недель, соединение действительно произошло: гептилен сполна превратился в массу характерных кристаллов гидрата пентаметилэтола.

Результат этот заставил меня сделать подобный же опыт с изобутиленом[1], употребив его в сгущенном охлаждением жидком состоянии. Жидкий изобутилен был запаян в трубку с водой, к которой прибавлено около $\frac{1}{10}$ по объему винного спирта и столько же крепкой азотной кислоты; смесь оставлена при обыкновенной температуре, углеводород растворялся мало по малу. Спустя несколько недель весь слой его исчез. Нейтрализацией жидкости и перегонкой можно было выделить образовавшийся триметилкарбинол. По всей вероятности и одной азотной кислоты достаточно для описанного превращения; во всяком же случае нельзя сомневаться, что, вместо винного спирта, можно прибавлять к смеси готовый триметилкарбинол, чтобы получать при перегонке однородный продукт. Подобным же образом действует и серная кислота. Жидкий изобутилен,

запаянный в трубке со смесью равных частей по весу крепкой серной кислоты и воды, сначала не растворяется заметно, даже и при сильном взбалтывании, но чрез несколько часов обнаруживается растворение: маслообразный слой углеводорода убывает, а если трубку положить горизонтально, увеличив таким образом площадь прикосновения жидкостей, и взбалтывать время от времени, то растворение идет чем дальше, тем быстрее, и в течение нескольких часов весь углеводород растворяется, причем общий объем смеси значительно убывает. При этом опыте взято было приблизительно 1 объем жидкого углеводорода на 2 объема кислоты упомянутой крепости. Полученная бесцветная густоватая, совершенно однородная жидкость, оставленная при обыкновенной температуре, не выделяет масла даже и в течение нескольких недель. Она содержится следовательно в этом отношении отлично от сернокислых растворов амиленов, которые, как показали Вышнеградский и Лебедев *, выделяют при обыкновенной температуре весь углеводород в виде диамилена. Подобное удвоение и выделение уплотненного продукта происходит однако быстро и для изобутилена, если сернокислый раствор его нагревать до 100° **. Если же этот раствор разбавить водой или, еще лучше, нейтрализовать и подвергнуть перегонке, а дестиллят обработать поташем, то получается масса чистого триметилкарбинола. Этим способом изобутилен может быть превращен в третичный спирт на-чисто, без потери. Если трубку, заключающую жидкий изобутилен со смесью равных частей серной кислоты и воды, начать нагревать до 100°, не дожидаясь растворения, то углеводород, вовсе не растворяясь, подвергается конденсации, и, после нескольких часов нагревания, в трубке содержится главным образом диизобутилен с примесью некоторого количества продуктов еще большего уплотнения.

---

* ЖРХО, 1875, 7, 166 и 246.

** Результаты подробного исследования диизобутилена я сообщу впоследствии.

Для того, чтобы вызвать соединение изобутилена с водой, достаточно присутствия весьма малых количеств серной кислоты, но только превращение идет тогда очень медленно. Слой жидкого изобутилена, запаянный в трубку с водой, к которой прибавлено было несколько капель серной кислоты, убывал постепенно мало по малу. Чрез несколько месяцев превращение было почти полное; объем жидкости значительно убыл, а в ней находилось много триметилкарбинола. Если трубка, содержащая сгущенный изобутилен с водой и несколькими каплями серной кислоты, подвергается нагреванию до 100°, то превращение происходит быстрее, бо́льшая часть углеводорода растворяется, а другая, хотя и незначительная, подвергается, повидимому, полимеризации. Жидкий изобутилен, запаянный с одной водой, не изменяется ни при недельном нагревании, ни в течение нескольких месяцев при обыкновенной температуре *.

Вероятно и другие углеводороды этиленного ряда, взятые в капельно-жидком состоянии, также легко могут быть превращены описанным путем в соответствующие алкоголи: для двух амиленов это уже и показано на деле. Во всяком случае изложенные здесь факты приводят к заключению, что для этого превращения достаточно весьма слабых влияний.

Октября 28-го 1875 г.

---

* Псевдобутилен (видоизменение, получаемое из вторичного бутильного спирта), запаянный в трубку со смесью 1 ч. крепкой серной кислоты и 1 ч. воды, растворяется весьма медленно, со смесью из 2 ч. серной кислоты и воды растворение совершается несколько скорее, но все-таки надобно несколько дней, а не несколько часов, как для изобутилена, для того, чтобы это растворение совершилось. Такое различие в содержании[2] двух изомеров довольно интересно.

27

ОБ ИЗОДИБУТИЛЕНЕ, ОДНОМ ИЗ ВИДОИЗМЕНЕНИЙ ОКТИЛЕНА

(Полимеризация углеводородов этиленного ряда)

*Статья 2-я**

Журнал Русского химического общества, 1877, *9*, 38—76

Уплотнение непредельных углеводородов и, вообще, веществ, не заключающих других многоатомных паев кроме углеродных, представляет бесспорно одну из самых замечательных синтетических реакций, способных происходить под сравнительно-слабыми химическими влияниями. Уплотнение это представляет прямой переход от низших гомологичных рядов к высшим[1] при помощи чистой реакции, и если эта сторона дела оставалась до некоторой степени недостаточно замеченной, то этому много способствовал тот привычный взгляд, по которому происходящие более сложные вещества обыкновенно причислялись к ряду той же сложности, к которому относятся их генераторы. Следуя этому взгляду, тожество диметила и этана, диэтила и нормального бутана и т. п. оставалось долго не обнаруженным[2]. Только с развитием понятий о химическом строении веществ уяснилась громадная разница в натуре тех усложнений, которые видим мы — с одной стороны — при образовании эфиров из алкоголей, пара- и метальдегида из альдегида, а с другой — при образовании кетонов, при полимеризации бромистого винила и т. п. Мы не сомневаемся ныне, что в последней категории реакций происходит образование более сложного углеродного ядра, совершается переход

---

* См. статью Горяинова и Бутлерова, ЖРХО, 1873, *5*, 302 и Bull. Acad., 1873, *18*, 501.

в высший ряд, словом — имеет место настоящий синтез. Там, где усложнению подвергаются частицы, не заключающие кроме углерода других многоатомных элементов, способных служить связью, реакция очевидно всегда принадлежит к этой последней категории.

Упомянутый выше привычный взгляд прилагался и к полимеризации углеводородов этиленного ряда, заставляя или принимать то, что едва ли может опереться на опыт, или предполагать различия, которые на деле не существуют. Так, Бертело говорит о реакциях диамилена, в которых он дает, будто бы, производные амилена*, а Шнейдер различает п о л и о л е н ы, углеводороды этиленного ряда, происходящие полимеризацией от м о н о о л е н о в, углеводородов того же ряда, прямо получаемых превращениями спиртов ** с тем же количеством угля в частице, какое находится в моноолене. Несостоятельность такого деления видна уже из замечания самого Шнейдера, упоминающего, что этилен, по своему происхождению удвоением метиленовой группы, мог бы быть причислен к полиоленам, между тем, как по происхождению из спирта он — моноолен. Ниже я покажу, что подобное происхождение из спирта с равным количеством углеродных паев — и обратное превращение углеводорода в этот спирт — имеет место и для изодибутилена, который никто не задумался бы причислить к настоящим полиоленам по его образованию из изобутилена, и что изодибутилен, по своим отношениям и химическому строению, есть не что иное, как одно из видоизменений октилена.

При работах моих с третичными бутильными производными, я не раз имел случай наблюдать, с какой замечательной легкостью происходит полимеризация изобутилена под влиянием серной кислоты. Но прежде чем приняться за изучение его полимеров, я считал необходимым — в этом случае, как я это делал и в других — начать с наиболее простых членов ряда.

* См. Bull. Soc. chim., *1863*, 462.
** См. Ann., 1871, *157*, 185.

Руководясь этой мыслью, предприняты были опыты, сделанные Горяиновым вместе со мной *.

Простейший член ряда, метилен, как известно, до сих пор не мог быть исследован, и, судя по всем наличным данным, он едва ли способен существовать самостоятельно. Там, где он должен был бы происходить, всегда получался до сих пор этилен — продукт удвоения метилена; таковы результаты опытов Перро ** и моих собственных ***. Опыты над этиленом, сделанные Горяиновым и мной, привели к легкому способу превращения этилена в обыкновенный спирт, но в то же время они показали, что этилен не полимеризуется влиянием серной кислоты. Получение из него углеводородов C_nH_{2n} высокой сложности (этерин и этероль) я весьма склонен приписать, вместе с Баларом и Кольбе****, присутствию в этильном спирте высших спиртов.— Пропилен, по опытам Горяинова и моим, претерпевает весьма высокую полимеризацию под влиянием фтористого бора, но более простых продуктов, происходящих его удвоением или утроением, не получается. Действием серной кислоты нам не удалось его полимеризовать. Также неудачны были и разнообразные опыты, сделанные позже в моей лаборатории г. Каширским, а потом и мной самим, в том направлении, чтобы получить полимеры пропилена, действуя серной кислотой на первичный или вторичный пропильные спирты: чистой реакции не происходило, получалось весьма мало маслообразных продуктов, и присутствия между ними более простых продуктов полимеризации не было открыто. Правда, Бертело говорит о продуктах полимеризации пропилена серной кислотой, но более летучие доли этих продуктов были им случайно потеряны, и он имел дело лишь с сравнительно весьма сложными полипропиленами *****; но и в более летучей части едва ли бы

* ЖРХО, 1873, *5*, 302; Bull. Acad., 1873, *18*, 501.

** Ann. chim. phys., 1857, [3], *49*, 94.

*** Z. f. Ch., *1861*, 465 и ЖРХО, 1870, *2*, 203.

**** См. Kolbe H. Lehrbuch d. org. Chem., 1854—1859, I, S. 121.

***** Bull. Soc. chim., 1869, *11*, 13.

удалось ему найти дипропилен, а между тем, при разъяснении механизма уплотнения, очевидно можно рассчитывать на успех, лишь начиная исследование с низших степеней уплотнения. Притом, подобные опыты могут считаться имеющими значение не иначе, как при полном убеждении в том, что в углеводороде C_nH_{2n}, подвергаемом уплотнению, вполне отсутствуют его высшие легко уплотняемые гомологи, а такое убеждение, мне кажется, трудно иметь относительно пропилена, бывшего в руках Бертело. Что касается бутиленов, то несколько опытов, сделанных мной над действием серной кислоты на первичный изобутильный и на вторичный бутильный спирты, с целью получения продуктов уплотнения бутиленов, также не привели до сих пор к удовлетворительным результатам: чистых реакций вызвать не удалось. Из спирта изобутильного получается весьма мало уплотненных продуктов, и они, по своей высокой точке кипения, очевидно представляют вещества высшей сложности. С первого взгляда это тем страннее, что изобутильному спирту отвечает тот же самый изобутилен, как и третичному, а между тем сам углеводород этот весьма легко уплотняется серной кислотой, и также легко — и еще с гораздо большей чистотой — происходит, как будет показано ниже, продукт его наименьшего уплотнения, при действии серной кислоты на третичный бутильный спирт.— Из вторичного бутильного алкоголя, при нагревании его с серной кислотой, разведенной равной частью воды, легко выделяется масса углеводородного вещества, но это почти нацело — не уплотненный псевдобутилен C_4H_8, между тем как продуктов полимеризации происходит весьма мало. Таким образом, при желании остановиться на чистой реакции и на возможно простом случае уплотнения, мне пришлось иметь дело с удвоением изобутилена, которое представляет простейший случай чистой и возможно менее сложной полимеризации углеводорода этиленного ряда, совершающейся при действии серной кислоты.

При пропускании изобутилена в крепкую серную кислоту, триметилкарбинола почти не образуется, и почти весь углево-

дород превращается в смесь высококипящих масл, но и серная кислота, разведенная до такой степени, что она едва сохраняет способность поглощать изобутилен (в описанном мной прежде снаряде с постоянным действием, где газ приходит в прикосновение с кислотой на большой поверхности)*, всегда полимеризует часть изобутилена, хотя сравнительно и незначительную. Для приготовления триметилкарбинола из изобутилена этим способом поглощения, я употреблял сначала обыкновенно смесь 3 частей серной с 1 ч. воды, а потом пробовал брать 2 ч. кислоты на 1 ч. воды, и небольшое количество уплотненных жидких углеводородов, при этом получающееся, всегда главным образом начинало кипеть выше 150°, т. е. даже и при употреблении возможно-разведенной серной кислоты изодибутилена не получалось вовсе. Горяиновым и мной был ближе определен наиболее летучий (около 175°) из тех продуктов, которые здесь происходят в несколько значительном количестве, и продукт этот оказался подходящим по плотности пара к изотрибутилену. При употреблении возможно разведенной серной кислоты, когда наибольшая часть изобутилена ею поглощается и лишь незначительная доля его подвергается полимеризации, уплотняющее действие серной кислоты, казалось, надо было считать доведенным до минимума, и это заставило нас высказать предположение, что изодибутилен вовсе не может быть получен действием серной кислоты,— что наипростейший случай полимеризации его есть утроение. Впоследствии я нашел однако же, что такое предположение было справедливо лишь в известном ограниченном смысле; действуя п р я м о н а и з о б у т и л е н, при обыкновенной температуре, серная кислота — если она еще способна поглощать углеводород и вызывать полимеризацию — действительно условливает, по меньшей мере, утроение изобутилена, но действуя в более разведенном виде на т р и м е т и л к а р б и н о л, при нагревании, она весьма удобно ведет к получению удвоенного продукта, и з о д и б у т и л е н а.

---

* ЖРХО, 1870, *2*, 108; Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 238.

Прежде, чем я пришел к открытию способа образования изодибутилена, я намеревался начать исследование с изотрибутилена, который считал тогда простейшим продуктом полимеризации. Зная, что на химической фабрике Кальбаума в Берлине приготовляется триметилкарбинол, я обратился к директору этой фабрики, д-ру Кремеру, с просьбой предоставить в мое распоряжение маслообразные продукты, получаемые при поглощении изобутилена серной кислотой, и г. Кремер с обязательной готовностью безвозмездно предоставил в мое распоряжение сравнительно значительное количество этих продуктов. Я считаю обязанностью выразить здесь за это г. Кремеру мою искреннейшую благодарность. Материалом, который он мне предоставил, я до сих пор, к сожалению, не мог воспользоваться потому, что, получив изодибутилен, мне пришлось посвятить себя прежде всего исследованию этого более простого продукта полимеризации.

С крепкой серной кислотой нельзя смешать триметилкарбинола, даже при охлаждении и весьма медленном приливании, без того, чтобы не образовались тотчас же маслообразные углеводородные продукты уплотнения, но с серной кислотой, разведенной $^1/_2$ объемом воды, он смешивается в густоватую прозрачную жидкость. При малом нагревании, еще ниже 100°, эта жидкость начинает мутиться и выделять бесцветное масло, в количестве, почти равном по объему взятому триметилкарбинолу. Промытое и высушенное, это масло начинает кипеть немного выше 100° и около $^1/_3$ его переходит до 120°, между тем как остальная часть обладает мало постоянной и значительно более высокой температурой кипения. Рядом с изодибутиленом образуется здесь вероятно изотрибутилен и высшие полимеры. Если брать более и более разведенную серную кислоту, то, по мере уменьшения ее концентрации, выделение масла при нагревании происходит все медленнее, и оно оказывается заключающим все менее высококипящих продуктов, но содержит за то, напротив, некоторое количество неуплотненного изобутилена, которое увеличивается по мере умень-

шения концентрации употребленной кислоты. Таким образом можно достигнуть того, что рядом с неуплотненным изобутиленом получается только изодибутилен, и в перегонном сосуде уже не остается ничего при 105°.

После многочисленных проб оказался наивыгоднейшим следующий способ приготовления изодибутилена. Около 2-х объемов смеси равных частей по весу крепкой серной кислоты и воды смешивается с 1 об. триметилкарбинола, и жидкость подвергается нагреванию в водяной бане в течение около суток. Оставленная при обыкновенной температуре, эта смесь не изменяется, но, при нагревании, уже с первых минут она мутится: из нее начинает всплывать масло; главная часть его выделяется в течение первых 4—5 часов, позже однакоже количество его еще немного прибывает. Вместо готового триметилкарбинола удобно брать приблизительно такое же количество жидкого (сгущенного охлаждением в снеге с солью) изобутилена и смесь его с серной кислотой указанного разведения оставлять до полного растворения в запаянных горизонтально-положенных трубках, взбалтывая от времени до времени. В течение суток или двух происходит полное растворение изобутилена, и тогда густоватая прозрачная жидкость подвергается, в тех же трубках, суточному нагреванию до 100°. Количество всплывающего сырого продукта приближается по объему и по весу к количеству взятого изобутилена. Нагревать смесь, не дожидаясь растворения изобутилена, невыгодно, потому что в этом случае реакция менее чиста и получается, вместе с изодибутиленом, заметное количество продуктов высшей полимеризации.— Если брать готовый триметилкарбинол, то смесь можно подвергать нагреванию и в колбе с обратно-поставленным холодильником, но в таком случае происходит выделение, чрез трубку холодильника, некоторого количества изобутилена, хотя все-таки гораздо более значительная часть его подвергается полимеризации. Маслообразный продукт, полученный те или другим способом, промывается водой, высушивается взбалтыванием, сначала с поташем или хлористым

кальцием, а потом—с фосфорным ангидридом, и подвергается кипячению с металлическим натрием в колбе с обратным холодильником. При этом уходит чрез холодильник некоторое количество неуплотненного изобутилена, который был растворен в массе жидкого углеводорода; натрий сначала синеет на поверхности, потом покрывается буроватой корой; наконец, после 2—3 часов кипячения, он обнаруживает металлическую ярко-блестящую поверхность. Слитый с него углеводород подвергается повторенным дробным перегонкам, посредством которых легко выделяется самая большая часть его с точкой кипения 102°—104°, и остается некоторое количество более уплотненных углеводородов с высшей точкой кипения. Чистого изодибутилена я получал таким образом около 65% против веса употребленного триметилкарбинола, т. е. около 85% того количества, которое должно бы получиться по теории, если бы весь изобутилен, выделенный из триметилкарбинола, превращался начисто в изодибутилен. Температура кипения совершенно чистого изодибутилена оказалась лежащей при +102°.5 при высоте барометра 756 mm.* Анализы этого вещества дали следующие результаты:

1) 0.1510 гр. углеводорода при медленном сожигании с окисью меди дали 0.4755 гр. CO_2 и 0.1935 гр. H_2O.

2) 0.2450 гр. вещества дали 0.7690 гр. CO_2 и 0.3185 гр. H_2O.

В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория для C_nH_{2n}
C =	85.88	85.60	85.71
H =	14.23	14.44	14.29

Определение плотности пара в барометрическом снаряде Гофманна привело к частичной формуле C_8H_{16}.

* При всех определениях точек кипения столб ртути термометра был вполне погружаем в пары.

Вес вещества 0,0745 гр.; объем пара 90,8 куб. центим., температура +100°, высота барометра 751 mm. при +20°; высота столба ртути в снаряде 592 mm. (из которых 200 mm. находились при температуре + 20°).

Из этих данных вычисляется:

	Опыт	Теория
Плотность пара по отношению к воздуху	4.02	3.88
Плотность пара по отношению к водороду	57.88	56.00

При определении удельного веса вещества и его расширения получены следующие данные:

Объем воды при 0° весит . . . . = 4.9810 гр.
Такой же объем изодибутилена при 0° . . . . = 3.6545 гр.
Объем воды при + 25° . . . . = 4.9705 гр.
Тот же объем изодибутилена при + 25° . . . = 3.5550 гр.

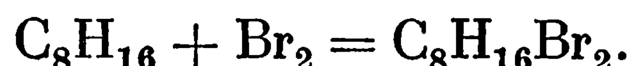
Отсюда вычисляется: уд. в. при 0° = 0.734 уд. в. при +25° = 0.715; коэффициент расширения для 1° между 0° и +25° (вводя в расчет поправку на расширение стекла) = = 0.00114.

Изодибутилен представляет бесцветную, легко подвижную жидкость, нерастворимую заметно в воде, имеющую особый ароматический запах, несколько напоминающий запах нефти.

Желая проследить степень аналогии изодибутилена с другими углеводородами этиленного ряда, относительно химического характера, я прежде всего обратил внимание на продукты прямого присоединения к нему. Опыты показали, что изодибутилен содержится в этом отношении подобно другим углеводородам этиленного ряда.

При осторожном прибавлении брома к охлажденному изодибутилену быстро наступает обесцвечивание с образованием тяжелого масла, но получить в чистом виде продукт присоединения нельзя, потому что под конец всегда обнаруживается более или менее заметное выделение бромисто-водородной

кислоты. Тем не менее опыты показали, что реакция совершается главным образом по уравнению:



$$C_8H_{16} + Br_2 = C_8H_{16}Br_2.$$

1) 0.2945 гр. сухого углеводорода при осторожном насыщении бромом до появления желтого цвета дали 0.6625 гр. бромюра.

2) 0.2955 гр. углеводорода дали 0.6490 гр. бромюра.

3) 0.6820 гр. углеводорода дали 1.5315 гр. бромюра.

4) 0.4795 гр. углеводорода, облитого водой, потребовали для насыщения до появления желтой окраски 0.7450 гр. брома.

Отсюда вычисляется следующее процентное содержание брома в образовавшемся соединении:

	Опыты				Теория для $C_8H_{16}Br_2$
	1.	2.	3.	4.	
Br =	55.5	54.4	55.4	60.8	58.8

Получение слишком малых цифр при употреблении сухого C_8H_{16} очевидно условливается потерей бромоводорода.

Полученный бромюр легко реагирует с крепким алкогольным раствором едкого кали: при подогревании смеси вдруг обнаруживается действие, сопровождаемое осаждением значительного количества бромистого калия. Вода, растворяя бромистый калий, осаждает из смеси тяжелое масло, которое я не исследовал ближе, но которое без сомнения представляет $C_8H_{15}Br$.

Более чистые результаты получаются с галоидоводородными кислотами. Хлористоводородный газ поглощается изодибутиленом довольно медленно, и для того, чтобы докончить насыщение, вещество было нагрето до 100° в запаянной трубке, с избытком крепкой водной хлористо-водородной кислоты. После промывки и высушивания получается масло легче воды, имеющее обычный запах подобных хлористых соединений. При обыкновенной температуре хлорюр постоянен, но не может быть перегоняем без разложения, при этом каждый раз выделяется из него немало хлороводорода. Точка кипения вещества

лежит около 145°—150°, но если повторять перегонки, то начинают появляться незначительные порции с более низкой точкой кипения, вероятно — изодибутилен, образующийся вследствие распадения хлорюра. Точка кипения хлорюра приближается к температуре кипения, соответствующего изодибутилену, особого октильного алкоголя. Такая близость температур кипения имеет место и для других октильных спиртов. Определение хлора было сделано с хлорюром неперегнанным, но только промытым и высушенным. Такой же хлорюр служил и для определения удельного веса.

0.2965 гр. хлорюра, при обработке по способу Кариуса, дали 0.2835 гр. AgCl.

В процентах:

Опыт	Теория для $C_8H_{17}Cl$
Cl = 23.65	23.90

Объем воды при 0° . . . . = 0.6320 гр.
Такой же объем хлорюра при 0° . . . . . = 0.5625 гр.
Отсюда уд. в. при 0° . . . . = 0.890

Иодисто-водородный газ поглощается изодибутиленом гораздо жаднее хлористоводородного. Насыщение произведено было при охлаждении и оказалось полным. Полученный тяжелый маслообразный иодюр повторенно промыт водой и высушен на хлористом кальции. Определение в нем иода дало цифру несколько менее теоретической, и потому определение это повторено с иодюром, из которого избыток иодоводорода удален лишь двукратным промыванием водой при 0°.

0.6430 гр. иодюра дали 0.6245 гр. AgJ.

В процентах:

Опыт	$C_8H_{17}J$
J = 52.49	52.91

Вода очевидно несколько разлагает иодюр, отнимая иодистоводородную кислоту.

Алкогольный раствор едкого кали весьма сильно действует на иодюр $C_8H_{17}J$; начавшись при подогревании смеси, реакция совершается само собой с выделением иодистого калия. При смешивании с водой из смеси всплывает легкое бесцветное масло, представляющее главным образом возрожденный изодибутилен. Высушенное и прокипяченное с металлическим натрием, оно начинает кипеть несколько выше 100°, и при повторенных перегонках изодибутилен может быть выделен в довольно чистом виде. Порции жидкости, кипящие около 105° и выше, заключают вероятно алкоголь $C_8H_{18}O$; они, по крайней мере, обладают сильным камфарным запахом, свойственным этому спирту.

Влажная окись серебра даже и при охлаждении быстро действует на иодюр $C_8H_{17}J$; при взбалтывании она тотчас превращается в иодистое серебро. Разложение было произведено при 0° — таким образом, что к смеси иодюра, воды и снега понемногу прибавлялась окись серебра до тех пор, пока она еще превращалась в иодистое серебро. При отгонке получилось легкое бесцветное масло с весьма сильным камфарным запахом, отзывающимся несколько плесенью и весьма сходным с запахом пентаметил-этола. После настаивания на безводном барите, в течение нескольких дней, масло было подвергнуто дробным перегонкам, которыми оно разделилось на две порции: приблизительно $^1/_3$ всего продукта кипела в пределах 100°—110°, а около $^2/_3$ переходило при температуре 140°—150°. Промежуточная порция была весьма незначительна и представляла очевидно смесь обоих продуктов. Из более летучей трети продукта, дальнейшими перегонками, выделен был почти чистый изодибутилен с точкой кипения 102°—104°. Определение удельного веса подтвердило его тожество с изодибутиленом, описанном выше.

Объем воды при 0° весил . . . . = 0.6320 гр.
Равный объем вещества при 0° . . . . = 0.4650 гр.
Откуда уд. в. при 0° = 0.735 (а прежде найдено было 0.734).

Подвергая повторенным перегонкам продукт, собранный при 140°—150°, выделено было из него около двух третей с точкой кипения 146°.5—147°.5. При начале каждой перегонки обыкновенно замечались мутность дестиллята и легкий налет мелких водяных капель на стенках приемника. Обстоятельство это указывало на то, что здесь имеется гидрат, и действительно при сожигании получены были цифры менее требуемых теорией для спирта $C_8H_{18}O$. Тогда вещество подвергнуто было нагреванию при 100° с безводным баритом в течение трех суток. Точка кипения тела не изменилась, и при перегонке, в первых порциях переходящей жидкости, все-таки, хотя и гораздо менее, замечалась некоторая мутность, зависевшая конечно от воды. Алкоголь этот, подобно пентаметил-этолу, очевидно образует весьма прочный гидрат, диссоциирующий лишь при превращении вещества в пар. Тем не менее средние порции жидкости дали при анализе цифры, отвечающие формуле $C_8H_{18}O$.

0.2450 гр. вещества при сожигании с окисью меди дали 0.6615 гр. CO_2 и 0.3010 гр. H_2O.

В процентах:

	Опыт	Теория для $C_8H_{18}O$
C	73.63	73.84
H	13.65	13.84

Новый октильный спирт, который в видах удобства я обозначу именем и з о д и б у т о л а, представляет густоватую бесцветную жидкость, обладающую характерным описанным выше запахом. В смеси снега с водным хлористым кальцием он застывает в белую кристаллическую игольчатую массу, точка плавления которой лежит повидимому около —20°, так как вещество, если его расплавить невполне, снова застывает в смеси снега с солью, но уже при малом повышении температуры начинает плавиться. Удельный вес изодибутола при 0° = 0,8417.

Эта последняя цифра выводится из следующих данных: вес объема воды при 0° = 0.6320 гр., вес такого же объема алкоголя при 0° = 0.5320 гр.

Алкогольная натура вещества видна из отношения его к пятихлористому фосфору. Реагент этот сильно действует на изодибутол с выделением хлороводорода, и после повторенных взбалтываний с водой смеси, происшедшей в этой реакции, получается хлорюр, тожественный с тем, который происходит присоединением хлороводорода к изодибутилену. Тожество это было доказано точкой кипения (148°—150°), определением уд. веса и содержания хлора. А именно:

0.2980 гр. хлорюра, приготовленного из алкоголя действием пятихлористого фосфора, дали 0.2875 гр. хлористого серебра, что отвечает 23.86% Cl, между тем как теория для $C_8H_{17}Cl$ требует 23.90. Уд. вес этого хлорюра найден при 0° = 0.892 (объем воды при 0° = = 0.6320 гр., а вес равного объема хлорюра при 0° = 0.5640 гр.), между тем как для уд. веса хлорюра, приготовленного присоединением, уд. вес при 0° найден = 0.890.

Ко всему сказанному прибавлю, что при всех опытах с изодибутиленом мне ни разу не случилось заметить его расщепления с образованием бутильных или бутиленных производных, т. е. веществ, заключающих четыре пая угля в частице. С целью расщепления я пробовал нагревать изодибутилен с большим количеством смеси 20 ч. воды и 1 части серной кислоты в запаянных трубках при 100° и при 150°—160°, в течение более суток. Расщепления не произошло; в трубке, нагревавшейся до 150°—160°, не было и следов бутилена, но произошла, повидимому, отчасти полимеризация, так как точка кипения части вещества повысилась[3].

Все описанные реакции указывают на полный параллелизм химического характера изодибутилена с характером других углеводородов этиленного ряда. Для изодибутилена имеет место и тот случай образования, потерей галоидоводорода из соответствующего иодюра, который Шнейдер считает, повидимому, наиболее характерным признаком своих м о н о о л е н о в. Очевидно, что если бы не известен был способ происхождения изодибутилена полимеризацией и если бы он получен был превращениями соответствующего ему октильного спирта, то

не было бы и речи о том, что он может быть представителем веществ какой-либо особой категории, а не аналогом других углеводородов этиленного ряда: изодибутилен был бы прямо сочтен тогда одним из октиленов, каким он и оказывается на деле, по своим превращениям. Но если изодибутилен стоит в ряду других углеводородов C_nH_{2n}, то, при рассмотрении его строения, к нему конечно должна быть приложена, за одно с этими углеводородами, гипотеза так называемой двойной связи углеродных паев. В пользу такого взгляда — и против мнения Шнейдера, нашедшего возможным предположить в диамилене замкнутую группировку углеродных паев,— говорит и то обстоятельство, что углеводороды C_nH_{2n}, заключающие ароматическое ядро, т. е. такие, где присутствие так называемой замкнутой группировки несомненно,— оказываются, по опытам Вредена *, неспособными к прямому присоединению[4]. Если, впрочем, для решения вопроса о строении изодибутилена в упомянутом смысле и не вполне достаточны выше сообщенные данные, то факты, изложенные ниже, уясняющие его строение, решают вопрос именно таким образом. Правда, принимая в изодибутилене, диамилене и т. п. двойную связь углеродных паев и рассматривая их образование как случай взаимного соединения двух частиц изобутилена, амилена и проч., т. е. следуя обычному воззрению на ход их образования —приходится принимать или перестановку водородного пая от одного пая угля к другому в каждой из двух соединяющихся между собой углеводородных частиц, или допустить — как это сделал Рихтер ** — переход водородного пая из одной такой частицы в другую. Про это предположение мы (Горяинов и я) сочли возможным сказать, что оно «не опиралось бы на аналогии». Я покажу однакож далее, что предположение это и не нужно: нет повода непременно рассматривать образование

* ЖРХО, 1876, *8*, 146.

** ЖРХО, 1872, *4*, 288; Ber., 1872, *5*, 334.

изодибутилена и диамилена, как случай взаимного соединения двух частиц углеводорода.

Для того, чтобы выяснить механизм реакции, результатом которой является изодибутилен, очевидно нужно было познакомиться с химическим строением этого углеводорода и его производных. С этой целью я попытался ближе определить натуру получаемого из него октильного спирта, изодибутола. По характерному камфарному запаху и по легкому расщеплению иодюра с образованием изодибутилена, уже представлялось вероятным, что изодибутол — третичный спирт, и к тому же заключению привели сделанные с ним опыты.

Реакция Виктора Мейера, т. е. проба получения нитроловой кислоты или псевдонитрола, дала отрицательный результат. Иодюр $C_8H_{17}J$ сильно реагирует на азотистокислое серебро с отделением красных паров. Полученный отгон, при обработке щелочью, прибавке азотистокислого калия и подкислении серной кислотой, не дал оранжевого окрашивания; хлороформ, взболтанный с жидкостью, не окрасился в синий цвет. Опыт этот хотя и подтверждает третичность изодибутола, но сам по себе не мог бы считаться вполне доказательным, потому что с высшими спиртами образование нитроловых кислот и псевдонитролов идет трудно. Третичность изодибутола подтверждается однакоже как его окислением, так и строением изодибутилена,— о чем говорится ниже.

Окисление изодибутола произведено было смесью двухромокислого калия и серной кислоты, разведенной двойным количеством воды. Жидкость оставлена была стоять двое суток, а потом подвергнута кипячению в течение получаса. Впоследствии, когда я уже ближе познакомился с продуктами окисления изодибутилена, опыт окисления алкоголя был повторен без нагревания, причем взята была более крепкая кислота, а именно 7 ч. серной кислоты на 10 ч. воды, и смесь оставлена при обыкновенной температуре в течение шести суток. Окисле-

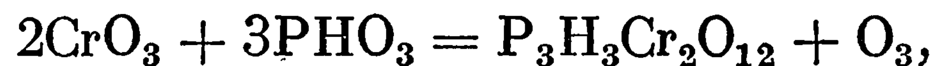
ние идет не легко; часть алкоголя оставалась не окисленной и могла быть выделена в довольно чистом состоянии, другая часть подверглась потере воды и дала изодибутилен, который также был выделен и узнан по температуре кипения, удельному весу и другим свойствам. Остальные полученные вещества, представлявшие собственно продукты окисления, в обоих опытах были совершенно те же, как и при окислении самого изодибутилена; образования вещества $C_8H_{16}O$, т. е. альдегида или кетона, которые могли бы указать на первичную или вторичную натуру спирта,— замечено не было. Для ближайшего определения строения изодибутилена я также прибегнул к окислению, как реакции, наиболее обещавшей помочь разъяснению вопроса и притом имевшей то преимущество, что по отношению к окислению аналога изодибутилена, диамилена, уже имелись некоторые результаты, благодаря работам Вальца * и Шнейдера. Первый, впрочем, далеко не выяснил натуры полученных продуктов, а результаты второго — как оказалось и как будет сказано ниже — не вполне отвечают действительности.

Окисление изодибутилена было повторяемо большое число раз при разнообразных условиях и употреблении значительного количества материала. При нагревании, реакция идет менее чисто и количество продуктов не увеличивается, а скорее уменьшается,— продукты эти подвергаются очевидно в свою очередь разрушению окислением; при обыкновенной температуре я пробовал производить количественные опыты окисления изодибутилена, но попытка не была успешна: часть вещества очевидно подвергается более глубокому разрушению, количество образующихся углекислоты и уксусной кислоты значительно превышает то, которое должно бы произойти, если бы такого разрушения не было, между тем, как выход других продуктов, взятых вместе, гораздо менее требуемого теорией. Поэтому, после многих предварительных опытов, предпочтено было производить окисление при помощи продолжительного

---

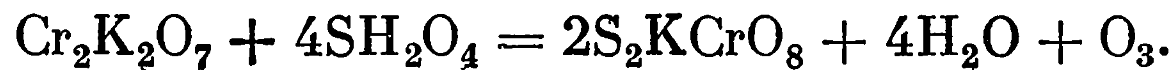
* Jahresber., *1868*, 334.

оставления смеси при обыкновенной температуре. Для окисления я употреблял сначала смесь двухромокислого калия и более или менее разведенной серной кислоты, но когда, при исследовании продуктов, оказалось между ними некоторое количество веществ сравнительно значительной сложности, заключающих C_7 и C_8 в частице, то — подозревая, что продукты эти могут появляться вследствие полимеризующего влияния серной кислоты на изодибутилен — я перешел к другому методу окисления, а именно к употреблению смеси растворов перекристаллизованного (очищенного от присутствия H_2SO_4) хромового ангидрида и фосфорной кислоты. Последняя назначалась для насыщения могущей образоваться окиси хрома и для облегчения этим путем отделения кислорода. Для того, чтобы узнать, может ли фосфорная кислота вызывать полимеризацию изодибутилена, сделан был отдельный опыт: 5 гр. углеводорода подвергнуты с обратно поставленным холодильником довольно продолжительному кипячению с 15 гр. стекловидной фосфорной кислоты и, приблизительно, 40 гр. воды; — углеводород оказался неизмененным. Позже, убедившись, что продукты совершенно одинаковы при употреблении как той, так и другой окисляющей смеси, я опять возвратился к двухромокислому калию с серной кислотой, с которыми окисление совершается значительно быстрее. Стекловидная фосфорная кислота и хромовый ангидрид брались приблизительно по предположенному уравнению:



$$2CrO_3 + 3PHO_3 = P_3H_3Cr_2O_{12} + O_3,$$

а двухромокалиевая соль с серной кислотой — согласно уравнению:



$$Cr_2K_2O_7 + 4SH_2O_4 = 2S_2KCrO_8 + 4H_2O + O_3.$$

Воды бралось в первом случае от $1^1/_2$ до 2 ч. на 1 ч. хромового ангидрида и на соответствующее количество метафосфорной кислоты, а во втором — от 1 до $1^1/_2$ ч. воды на 1 ч. крепкой серной кислоты. Что касается отношений между количествами

изодибутилена и окисляющей смеси, то вообще, следуя указанию предварительных опытов, предполагалось, что на 1 частицу углеводорода надо около 3 паев кислорода. Впрочем окислители брались обыкновенно в некотором избытке, так как и в этом случае часть углеводорода всегда оставалась неокисленной. При большей концентрации окисляющей жидкости окисление идет несколько быстрее, но все-таки при обыкновенной температуре оно совершается довольно медленно. Натура продуктов во всех случаях остается одна и та же. Смеси с фосфорной кислотой, взбалтывая их от времени до времени, оставлялись обыкновенно стоять от 4 до 8 недель, а смеси с серной кислотой — от 6 до 8 дней, причем колбы с последними при начале — для того, чтобы избежать разогревания, могущего наступить при реакции,— ставились обыкновенно в воду. Реакция обнаруживается вслед за приготовлением смеси, обозначаясь потемнением ее цвета, которое затем постепенно увеличивается. Во все продолжение стояния происходит медленное выделение углекислоты. Для того, чтобы избежать слишком далекого окисления, могущего произойти при нагревании во время отгонки, смеси разбавлялись перед отгонкой значительным количеством воды. Для получения всех продуктов окисления отгонка производилась, при повторенном подливании воды, до тех пор, пока в переходящей жидкости еще обнаруживалась заметная кислая реакция, а в опытах, где я хотел отделить одни маслообразные продукты, перегонка велась до тех пор, пока еще переходило масло. Для того, чтобы кипение было правильнее, к смесям прибавлялся обыкновенно порошковатый тальк. Посредством отгонки получается бесцветная кислая водная жидкость, на которой плавает желтоватое кислое масло. Так как все масло переходит в первых порциях перегона, то обыкновенно последующие чисто-водные кислые порции, пахнущие уксусной кислотой, собирались особо; к дестилляту прибавлялся при сильном взбалтывании раствор соды или чистого поташа до явственной щелочной реакции, причем заметная часть масла растворялась. Водная щелочная жидкость,

вполне отделенная от нейтрального масла, имеющего сильно мятно-камфарный запах, подвергалась новой перегонке, причем в первых порциях перегона, вместе с весьма незначительным количеством масла,— которое, в первоначальном перегоне, очевидно находилось в растворенном виде, получается эфирная легко растворимая в воде жидкость. Из профильтрованного, для отделения от масла, нового перегона эта жидкость выделяется поташем в виде легкого слоя и после отгонки, высушивания на поташе и ректификации представляет довольно чистый ацетон, который легко было узнать по запаху, температуре кипения и по энергичному, сопровождаемому разогреванием соединению с двусернистокислым натрием: при сбалтывании приблизительно с равным объемом концентрированного раствора этой соли, все застывает в массу характерных блестящих чешуйчатых кристаллов. Количество получаемого ацетона не особенно значительно, но при условиях опыта бо́льшая часть его очевидно окисляется более, на что указывает образование каждый раз сравнительно значительной массы уксусной кислоты. Пропорция происходящего ацетона во всяком случае такова, что его нельзя не считать существенным продуктом реакции; — так напр., при окислении двухромокислым калием и серной кислотой 45 граммов изодибутилена, причем нейтрального масла, заключающего много неизмененного углеводорода, получилось около 31 грамма — собрано было около 2 граммов неочищенного ацетона.

Водные растворы, получаемые насыщением кислых дестиллятов, подвергаемы были выпариванию, и соляной остаток вытягивался спиртом для отделения прибавленного избытка углекислой щелочи; при выпаривании эти алкогольные растворы оставляли значительное количество соли. Вещество, полученное таким образом из последних водных порций дестиллята, в которых масла не было, представляет довольно чистую уксуснокислую соль. В одном из опытов, при дробном осаждении такой соли азотнокислым серебром, получены были три порции осадка. Первый из этих осадков был отброшен; в нем

должны были находиться высшие кислоты, если они здесь были примешаны, второй осадок представлял довольно чистое, а третий — почти чистое уксуснокислое серебро. При растворении третьего осадка в горячей воде получены были и характерные кристаллы уксуснокислого серебра.

0.1350 гр. второго осадка дали при прокаливании 0.0850 гр. металлического серебра, что отвечает 62.96% Ag.

0.4440 гр. третьего осадка дали 0,2850 гр. Ag, что отвечает 64.18 % Ag.

Теория для уксуснокислого серебра требует 64.67% Ag.

Соль, полученная из первых порций перегона, заключавших масло, выделяет, при разложении разведенной серной кислотой, почти бесцветный слой маслообразной кислоты. В водной жидкости, на которой всплыла эта кислота, находится также много уксусной кислоты. При перегонке этой жидкости, по удалении первых капель, заключающих следы маслообразной кислоты, переходит чистая уксусная кислота. Из такой кислоты, полученной в двух различных опытах окисления изодибутилена, приготовлена была серебряная соль и при прокаливании она дала результаты, отвечающие уксуснокислому серебру:

0.5310 гр. соли дали 0.3430 гр., т. е. 64.59% Ag.

0.3940 гр. соли дали 0.2550 гр., т. е. 64.72% Ag.

Маслообразная, выделенная из соли, кислота обладает запахом, походящим на запах валериановой кислоты, но более слабым и менее неприятным, весьма близким к запаху триметилуксусной кислоты. По высушении сбалтыванием с фосфорным ангидридом, главная часть ее переходит при перегонке в пределах 160°—180°, но заметная доля обладает еще более высокой точкой кипения. В смеси снега с солью кислота и в особенности ее более летучая часть застывает в белую массу, состоящую из игольчатых соединенных в пучки кристаллов; такой вид ее не походит на застывшую триметилуксусную кислоту. Многочисленные пробы получения из нее серебряных солей дробным осаждением не дали удовлетворительных результатов: в разных

опытах цифры были изменчивы; некоторые осадки по содержанию серебра приближались к триметилуксусному серебру, другие заключали более металла, а третьи — и в особенности первые порции осаждения — содержали серебра меньше, чем требуется для триметилуксусной соли. Также нерешительны были и пробы приготовления различных других солей; некоторые из них походили на триметилуксусные, но с другой стороны замечались некоторые особенности, отличавшие их от солей триметилуксусной кислоты. Словом, казалось очень вероятным, что главная масса маслообразной кислоты, получаемой окислением изодибутилена, представляла триметилуксусную кислоту, но она очевидно далеко не была чистой и заключала, кроме примеси уксусной кислоты, еще одну или несколько высших кислот. Последнее доказывалось в особенности тем, что серебряные соли, приготовленные осаждением из порций кислоты, собранных при перегонке выше 180°, обыкновенно заключали не более 45% серебра, между тем как триметилуксусное серебро содержит 51.07% Ag.

Для выделения триметилуксусной кислоты в более чистом виде я прибегнул наконец к повторенным дробным перегонкам и к превращению осаждением в труднорастворимый триметилуксусный цинк. После повторенных перегонок маслообразной кислоты, скопившейся от различных опытов окисления в довольно значительном количестве, наибольшая часть ее была собрана в пределах 160°—170°. При насыщении ее щелочью и прибавлении раствора сернокислого цинка, получилась масса мелких белых листоватых кристаллов, имевших наружный вид триметилуксусного цинка. Маслообразная кислота, выделенная из этой соли посредством серной кислоты, имела все свойства кислоты триметилуксусной за исключением точки плавления, которая в одном опыте была найдена около +25°, а в другом — около +30° (вместо 35°.3—35°.5). Очищенная кислота кипела около 163°—164° (чистая триметилуксусная кипит при 163°.7—163°.8); застывая, она кристаллизовалась не в иголках, как это было наблюдаемо прежде для нечистого

вещества, а в описанном мной виде триметилуксусной кислоты; при охлаждении до —20° кислота подвергалась характерному превращению в снежно-белую игольчато-кристаллическую массу; полученные из нее соли обладали выдающимися признаками триметилуксусных солей, а именно были приготовлены трехкислая калийная соль, кислая свинцовая соль, медная и серебряная соли. Медная соль была испытана относительно своего содержания при нагревании и дала характерное для триметилуксусной меди (и некоторых других солей этой кислоты) разложение с образованием белого нежнопушистого объемистого возгона. В серебряной соли было определено серебро прокаливанием, а именно:

1) 0.2625 гр. соли оставили 0.1355 гр. серебра, что отвечает 51.61% Ag.

2) 0.3610 гр. соли дали 0.1855 гр., т. е. 51.38% Ag, а триметилуксусное серебро содержит 51.07% Ag.

Что касается способности неочищенной маслообразной кислоты, получаемой при окислении изодибутилена, кристаллизоваться лишь при сильном охлаждении и в виде (как уже было упомянуто), непохожем на триметилуксусную кислоту, то это объясняется примесью уксусной кислоты. В самом деле оказалось, что триметилуксусная кислота, приготовленная обычным синтетическим путем и смешанная приблизительно с $^{1}/_{10}$ по объему крепкой уксусной кислоты, застывает также трудно, лишь в смеси снега с солью, и принимает, кристаллизуясь, совершенно такой вид, как было описано для неочищенной кислоты, получаемой окислением изодибутилена. Содержание это остается неизменным и в том случае, если к смеси триметилуксусной и уксусной кислоты прибавить несколько высшей порции собранной при 195°—215° при перегонке кислоты, полученной окислением изодибутилена. Между тем, прибавка к триметилуксусной кислоте одной этой высшей порции, без кислоты уксусной, не изменяет обыкновенного вида, в котором застывает триметилуксусная кислота.

Что касается образующегося ацетона, то можно было задаться вопросом о том, не есть ли он продукт дальнейшего окисления триметилуксусной кислоты, а не продукт прямого окисления изодибутилена? Для устранения этого сомнения, чистая триметилуксусная кислота была подвергнута действию окисляющих смесей как фосфорной кислоты с хромовым ангидридом, так и двухромокислого калия с серной кислотой. Оставленные при обыкновенной температуре, в течение от 4 до 7 недель, смеси не изменили цвета, т. е. не показали наружных признаков окисления. Тот же результат был получен и при многочасовом нагревании до 100°. Во всех этих случаях не получилось даже и следов ацетона.

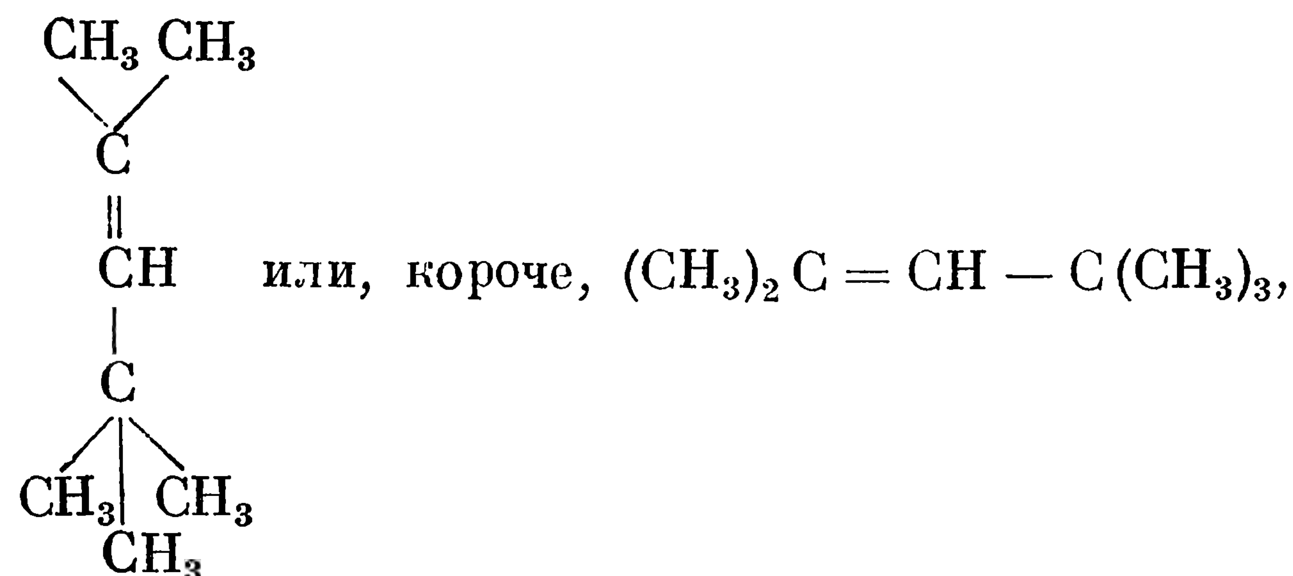
Если допустить, что уксусная кислота, получаемая при окислении изодибутилена, обязана своим происхождением разрушению ацетона, образующегося сначала, то *главными* продуктами этого окисления являются ацетон и триметилуксусная кислота, и следовательно реакция идет главным образом согласно простому уравнению:



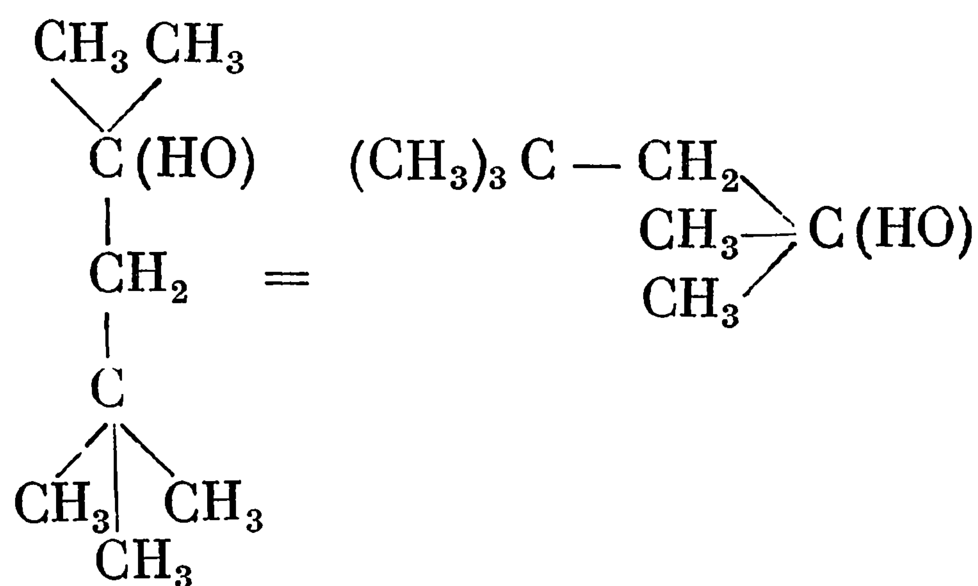
$$C_8H_{16} + O_3 = C_5H_{10}O_2 + C_3H_6O.$$

Итак, при окислении изодибутилена происходит главным образом такое распадение, что все количество углеродных паев углеводорода размещается в две новые происходящие частицы, из которых одна содержит *три*, а другая *две* метильных группы. Так как нельзя допустить, чтобы группы эти могли образовываться во время самой реакции окисления, то приходится принять, что частица изодибутилена уже заключает *пять* метильных групп. Нельзя думать также, чтобы метильные группы перемещались во время окисления от одного пая угля к другому, и следует предположить, что в частице изодибутилена три из них уже соединены с паем угля, составляя третичный бутил $C'(CH_3)_3$, который и переходит в образующуюся триметилуксусную кислоту, между тем как два осталь-

ных метила примыкают к другому паю угля и составляют группу $C''(CH_3)_2$, служащую материалом для образования ацетона. Затем остальной пай угля и пай водорода должны присутствовать в изодибутилене в виде группы $C'''H$, которая и связывает две вышеуказанные группы в одну общую частицу, а при окислении служит для образования карбоксила триметилуксусной кислоты. Это предположение относительно последних пая угля и пая водорода есть единственно-возможное, удовлетворяющее гипотезе двойной связи. Таким образом химическое строение изодибутилена оказывается выражающимся следующей формулой:

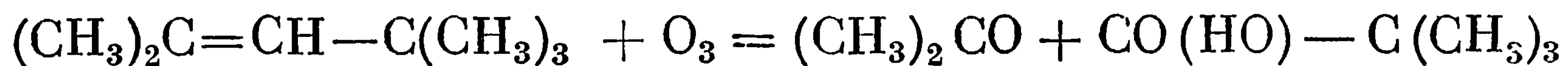


а строение соответствующего третичного алкоголя, изодибутола — формулой



Эта формула изодибутилена вполне отвечает и тому более или менее общему правилу, что непредельные частицы типа

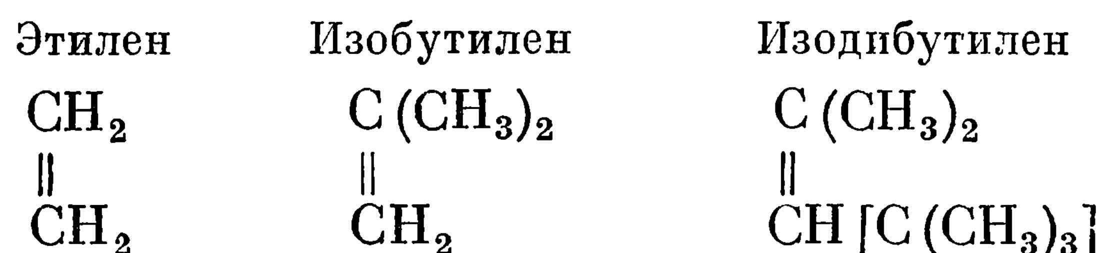
$C_nR'_{2n}$ вообще распадаются при окислении по месту двойной связи:



$$(CH_3)_2C{=}CH{-}C(CH_3)_3 + O_3 = (CH_3)_2CO + CO(HO){-}C(CH_3)_3$$

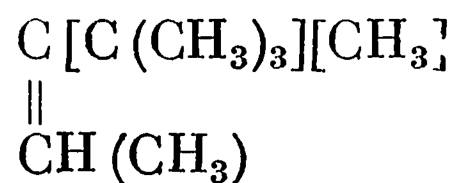
При этом конечно остается нерешенным мало существенный вопрос о том, находится ли в водном остатке образовавшегося карбоксила тот самый пай водорода, который стоял в группе CH, или другой, пришедший извне?

Изодибутилен представляет таким образом остаток изобутилена (изобутилен, потерявший пай водорода из своей метиленной группы), соединенный с третичным бутилом, или — что все равно — он есть изобутилен, в метиленной группе которого пай водорода замещен третичным бутилом, или, наконец, это этилен, в котором два пая водорода одной половины частицы замещены метилами, а пай водорода в другой половине частицы замещен третичным бутилом.



Этилен	Изобутилен	Изодибутилен
CH_2	$C(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2$
‖	‖	‖
CH_2	CH_2	$CH[C(CH_3)_3]$

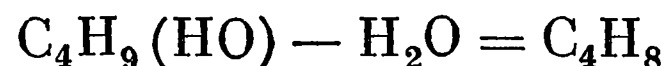
В группе изомерных октиленов, веществом, самым близким к изодибутилену — содержащим те же группы, но размещенные в другом порядке — будет видоизменение, имеющее строение



$$\begin{array}{l} C[C(CH_3)_3][CH_3] \\ \| \\ CH(CH_3) \end{array}$$

Знакомство с строением изодибутилена значительно уясняет механизм его образования. Если бы это образование было взаимным соединением двух частиц готового изобутилена, то присутствие пяти метиленных групп в изодибутилене являлось бы трудно объяснимым, но дело в том, что изодибутилен происходит удобно лишь из триметилкарбинола или, собственно говоря, вероятнее из серно-бутиловой кислоты с третичным бутилом в составе. Таким образом механизм реакции сводится к тому, что сначала выделением воды из третичного бутильного спирта

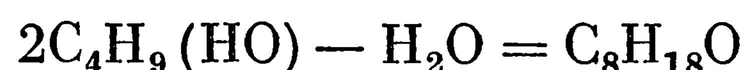
образуется изобутилен, а потом дальнейшее выделение воды совершается на счет водного остатка новой частицы триметилкарбинола, с одной стороны, и на счет пая водорода из частицы образовавшегося изобутилена, с другой стороны (или — к выделению серной кислоты из паев частицы бутилосерной кислоты и частицы изобутилена *). Серная кислота является здесь посредником дегидратации, т. е. играет подобную же роль, как при образовании простых этиленных углеводородов или простых эфиров из алкоголей. Образование изодибутилена есть процесс, в известном смысле, промежуточный между этими двумя реакциями:



$$C_4H_9(HO) - H_2O = C_4H_8$$



$$C_4H_9(HO) + C_4H_8 - H_2O = C_8H_{16}$$



$$2C_4H_9(HO) - H_2O = C_8H_{18}O$$

Существенная разница в натуре реакций, выраженных двумя последними уравнениями, состоит в том, что при образовании изодибутилена остатки частиц связываются углеродным сродством, образуя частицу с цельным углеродным ядром, а при образовании эфира происходит нецельная частица, т. е. остатки являются связанными посредством пая кислорода.

Примеры усложнения углеродного ядра, происходящего также вследствие выделения воды, представляет образование ароматических кетонов из кислоты и углеводорода в присутствии фосфорного ангидрида по способу Колларитса и Мерца.

Значение третичного спирта в происхождении удвоенного углеводорода подтверждается и ходом образования диамилена, который, как показали опыты Вышнеградского **, происходит на счет амилена (соответствующего этил-диметилкарбинолу) так, что амилен сначала растворяется в серной кислоте — т. е. превращается в третичный спирт (или соответствующую

* Бертело уже дал подобное толкование образованию диамилена (Synthèse chimique, 1876, p. 79).

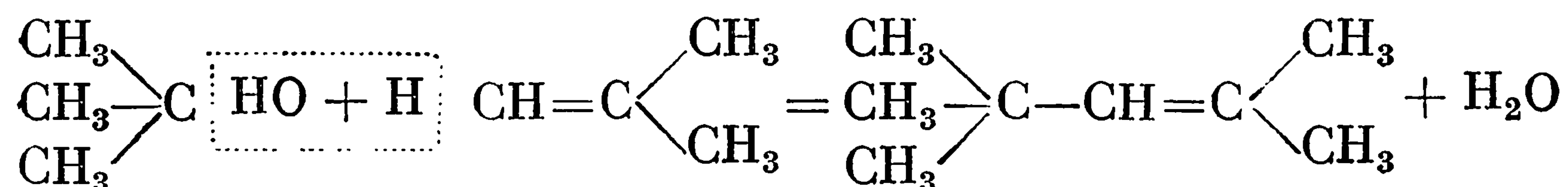
** ЖРХО, 1875, *7*, 166; Ber., 1875, *8*, 434.

амилосерную кислоту), а потом уже из жидкости начинает всплывать диамилен.

Вообще может быть некоторое особое значение принадлежит присутствию в частице спирта, как и в частице соответствующего ему углеводорода, негидрогенизированного углеродного пая. При этом условии, выделение водного остатка в виде воды происходит с особенной легкостью, а это обстоятельство играет, повидимому, существенную роль в образовании углеводородов C_nH_{2n} удвоением.

До некоторой степени можно, мне кажется, ответить и на вопрос о том, **почему** именно из триметилкарбинола, при дегидратации в известных условиях, происходит изодибутилен, а не просто изобутилен? Одно из условий такого направления реакции заключается вероятно в только-что упомянутой легкости, с которой происходит здесь выделение водного остатка из алкоголя, а второе условие, более важное — в том, что в изобутилене есть водород третичного бутила. В самом деле известно, что метильные группы CH_3, находящиеся в частицах, обыкновенно обнаруживают бо́льшую стойкость, чем группы CH_2 и CH; эти последние вообще первыми подвергаются различным изменениям, окислению, обромлению и т. п. Под эту правильность уменьшения прочности по мере удаления от метильного типа подходит и тот факт, что третичные спирты наиболее легко, а первичные наиболее трудно отдают свой водный остаток: характерная группа $CH_2 \cdot HO$ первичных спиртов представляет метильный тип CR'_3, группа $CH \cdot HO$ вторичных спиртов — метильный тип CR'_2, а группа $C(HO)$ третичных спиртов — тип CR'. Та же сравнительная стойкость метила обнаруживается и в стремлении разных веществ — при таких реакциях, результатом которых является перегруппировка — переходить в изомеры с большим количеством метильных групп в частице. Если принять во внимание все это, то становится понятным, что когда одна частица триметилкарбинола дала изобутилен, то из другой частицы триметилкарбинола водный остаток, выделяющийся в присутствии этого изобути-

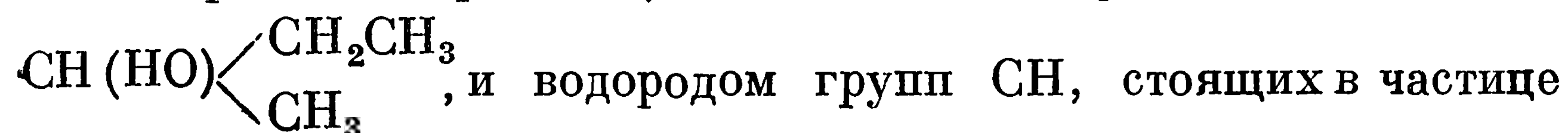
лена, захватывает, для образования воды, водород не из метильных групп, а из группы CH_2, находящейся в изобутилене, и получается изодибутилен:



Такое представление ведет к мысли, что, кроме третичных, могут найтись и другие спирты, которые, при подходящих условиях, будут производить полимеризованные углеводороды C_nH_{2n}, потому что и с ними также выделение водорода, нужного для образования воды, будет совершаться, из образующегося сначала простого (не полимеризованного) углеводорода C_nH_{2n}, легче, нежели из самого алкогольного радикала. С другой стороны, вероятно найдутся и третичные спирты, неудовлетворяющие этому условию и мало способные к образованию удвоенных углеводородных частиц C_nH_{2n}.

Подбирая подходящие спирты или смесь спирта с углеводородом C_nH_{2n} и подходящие условия реакции, удастся быть может ввести в сочетание (для образования сложных углеводородов C_nH_{2n}) остатки спиртов различной натуры и даже различной сложности.

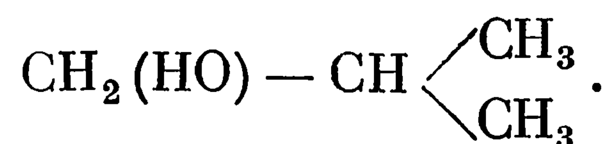
Изложенный здесь взгляд позволяет также истолковать,— почему, несмотря на легкость, с которой происходит из вторичного бутильного спирта соответствующий ему простой углеводород, п с е в д о б у т и л е н,—углеводород этот остается (как было сказано выше) неуплотненным. Водному остатку, стремящемуся выделиться из алкоголя в виде воды, приходится здесь выбирать между водородом группы CH_2 (а не CH_3,— как в триметилкарбиноле), находящейся в радикале алкоголя



, и водородом групп CH, стоящих в частице псевдобутилена $CH_3—CH=CH—CH_3$. А различие по отношению к легкости отделений водорода может быть гораздо менее

значительно между группами CH и CH_2, чем между CH_2 и CH_3, и водному остатку вторичного бутильного спирта приходится захватывать водород большей частью из группы CH_2, находящейся в наиболее близком к этому остатку соседстве.

Понятно также до некоторой степени и то, почему изодибутилена может не происходить почти вовсе из первичного изобутильного спирта несмотря на то, что из этого спирта потерей воды образуется тот же самый изобутилен, как из триметилкарбинола. Здесь водному остатку предстоит на выбор с одной стороны водород группы $CH_2{=}C(CH_3)_2$, а с другой — водород группы CH, присутствующей в радикале самого спирта



Притом и отделение самого водного остатка совершается здесь труднее и требует, может быть, влияния серной кислоты, настолько энергичного, что изобутилен изменяется под этим влиянием в самый момент своего образования, т. е. так сказать— прежде чем его водород может быть захвачен выделяющимся водным остатком алкоголя [5].

Ход образования изодибутилена из триметилкарбинола можно представить себе и так, что сначала образуется третичный бутильный эфир, а потом, потерей из него воды в присутствии серной кислоты, происходит изодибутилен. При таком взгляде однакоже образование углеводорода такого именно строения, какое имеет изодибутилен, является менее простым. Опыт над содержанием третично-бутильного эфира (который еще не был до сих пор получаем) в серной кислоте может до некоторой степени указать, насколько пригодно такое толкование реакции.

Само собой разумеется однакоже, что эти соображения приобрели бы более существенное значение лишь тогда, когда бы они оперлись на большое число фактов. Во всяком случае они поставят некоторые новые вопросы и могут вызвать некоторые опыты [6].

Описанными выше опытами и главными выводами из них была бы достаточно разрешена моя задача, если бы при окислении изодибутилена образовались только триметилуксусная кислота и ацетон, вместе с продуктами дальнейшего окисления последнего. Но так как кроме этой кислоты постоянно получалась еще — хотя сравнительно в гораздо меньшем количестве — более сложная кислота, а нейтральное масло всегда заключало, кроме неизмененного изодибутилена, другое вещество с более высокой точкой кипения, то мне предстояло разъяснить натуру этих продуктов и их отношение к изодибутилену.

Получавшиеся при перегонке маслообразной кислоты высшие порции обнаруживали сравнительно слабые кислые свойства; растворение вещества в углекислых щелочах происходит медленно, так что трудно уловить точку нейтрализации, и это обстоятельство, вместе с трудностью выделения высшей кислоты в чистом виде, вероятно было причиной, что многочисленные определения серебра в различных порциях соли, приготовленной дробным осаждением, без дальнейшего очищения кристаллизацией, давали непостоянные цифровые результаты. После различных проб я заметил, что кадмиевая соль высшей кислоты трудно растворима и может быть получаема в виде белого осадка, между тем как по прежним моим опытам я знал, что триметилуксусный кадмий сравнительно легко растворим в воде. Я думал воспользоваться этим свойством для получения высшей кислоты в чистом виде, но опыт не вполне оправдал мои ожидания; кадмиевая соль высшей кислоты, осаждая, увлекает за собой много триметилуксусного кадмия. Порции маслообразной кислоты, собранные при перегонке приблизительно в пределах 180°—215°, были нейтрализованы углекислым калием, осаждены раствором сернокислого кадмия и собранный осадок— разложен кислотой. Уже неполная одинаковость вида тех порций кадмиевой соли, которые осаждаются сначала, и тех, которые получаются под конец осаждения, указывала на то, что предположенная цель не была вполне достигнута.

Действительно, выделенная и высушенная фосфорным ангидридом кислота, не имела постоянной точки кипения: некоторая часть ее перешла около 180°, около половины перегналось от 185° до 205°, а почти вся остальная — при 205°—218°. Первая из этих порций застывала при охлаждении и имела вид нечистой триметилуксусной кислоты; вторая порция в смеси снега с солью также дала несколько игольчатых кристаллов, но высшая порция, охладившись, только загустела, не застывая. Осадки серебряных солей, полученные из первой порции, оказались действительно, по содержанию серебра, подходящими к триметилуксусной соли, между тем как неперекристаллизованные осадки серебряной соли из двух остальных высших порций перегона опять не привели к определенным результатам. Так как эти серебряные соли, раз высушенные, трудно смачиваются водой, то, для кристаллизации, я смачивал их спиртом, обливал водой и подвергал кипячению. Из всех профильтрованных в горячем состоянии растворов выделилась при охлаждении в кристаллах соль одинакового вида, не похожая на триметилуксусное серебро. Соль эта кристаллизовалась в мелких тонких малоблестящих белых иголочках, соединенных в хлопья. Определение серебра в этих солях указало процентное содержание от 42.72% до 44.44% Ag, т. е. приближавшееся к формуле $C_8H_{15}AgO_2$, требующей 43.02% Ag. Наконец, анализ кристаллизованной соли, приготовленной из высшей порции кислого маслообразного перегона (205°—218°), окончательно подтвердил эту формулу.

0.2515 гр. соли, при сожигании с окисью меди в платиновом лоточке, сначала в струе воздуха, а потом в струе кислорода, дали 0.3510 гр. углекислоты, 0.1345 гр. воды и оставили 0.1085 гр. металлического серебра.

Это составляет в процентах:

Опыт	Теория для $C_8H_{15}AgO_2$
C = 38.06	38.24
H = 5.94	5.97
Ag = 43.14	43.02

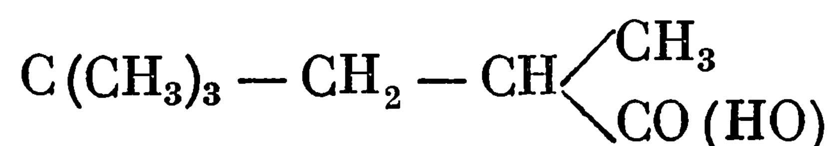
Ту же формулу подтвердил и анализ самой кислоты, собранной при 205°—218°, а главной частью — около 215°. Кислота эта однакоже очевидно не была чиста.

0.1705 гр. вещества дали при сожигании с CuO 0.4075 гр. CO_2 и 0.1670 гр. H_2O.

Опыт	Теория для $C_8H_{16}O_2$	Теория для $C_7H_{14}O_2$
C = 65.18	66.66	64.61
H = 10.88	11.11	10.77

Видоизменение октиловой кислоты, получаемое при окислении изодибутилена, представляет бесцветное масло, имеющее запах, близкий к запаху триметилуксусной кислоты, но более слабый. Вещество это повидимому неспособно перегоняться сполна без разложения: точка кипения не могла быть точно установлена, и притом остаток от перегонки при растворении в углекислой щелочи каждый раз оставлял немножко маслообразного нерастворимого вещества.

Относительно химического строения полученной октиловой кислоты самым вероятным представлением будет очевидно то, которое выражается следующей формулой:

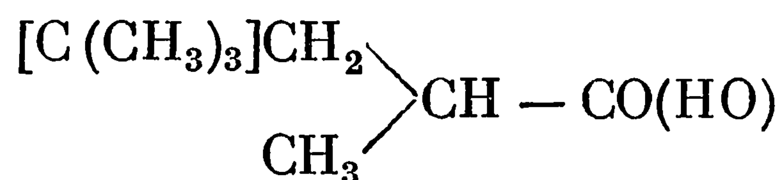


$$C(CH_3)_3 - CH_2 - CH\begin{cases} CH_3 \\ CO(HO) \end{cases}$$

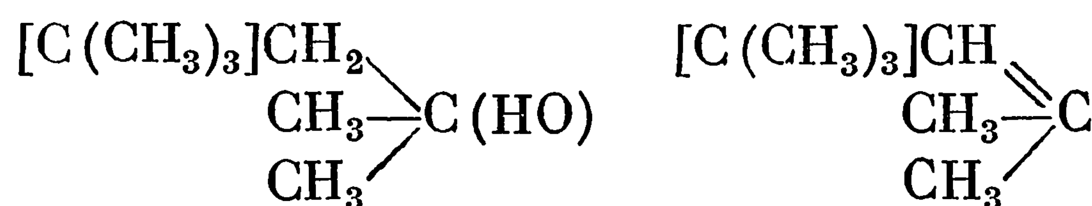
Карбоксил этой кислоты должен конечно происходить на счет одной из пяти заключающихся в изодибутилене метильных групп, и всего вероятнее предположить, что этому окислению подвергается один из двух метилов, более близких к тому месту частицы, с которого вообще начинаются ее изменения, т. е. к месту двойной связи; это — один из тех метилов, которые, при нормальном превращении окислением, появляются в ацетоне.

Образование октиловой кислоты при окислении изодибутилена может показаться странным, но эта странность

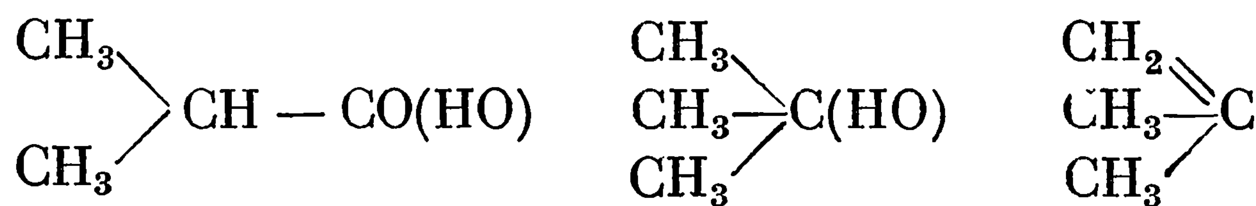
уменьшается, если обратиться к аналогиям. Продукты окисления изодибутилена — те же, как и продукты окисления изодибутола, и вообще, повидимому, углеводороды C_nH_{2n} дают, окисляясь, те же самые производные, как и соответствующие третичные алкоголи. Между тем я показал, что при окислении триметилкарбинола двухромокислым калием с разведенной серной кислотой образуется некоторое количество изомасляной кислоты; октиловая же кислота, о которой идет речь, есть не что иное, как третичнобутилированная изомасляная, а изодибутол и изодибутилен представляют третично-бутилированные триметилкарбинол и изобутилен:



полученная октиловая кислота

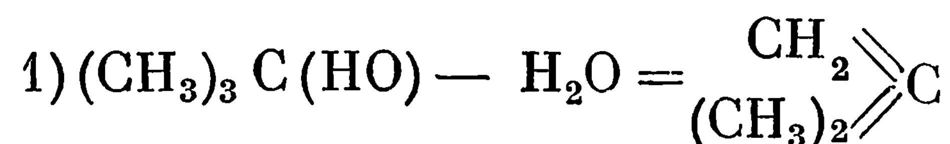


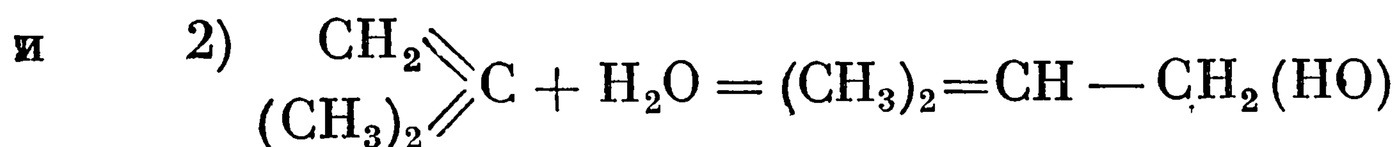
изодибутол изодибутилен



изомасляная кислота триметилкарбинол изобутилен

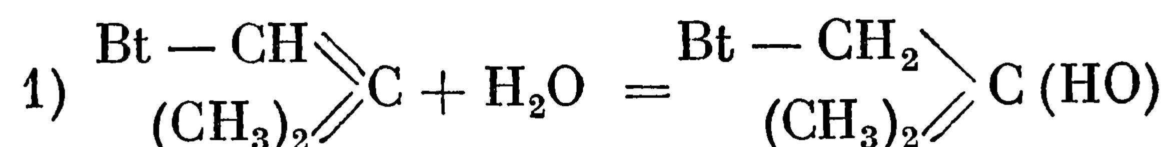
Что касается механизма превращения триметилкарбинола в изомасляную кислоту — и изодибутилена в кислоту, отвечающую одному из первичных октильных спиртов, то он может быть сведен к дегидратации и новой гидратации, впрочем, в условиях опыта, результат этих реакций, для некоторого количества частиц вещества, может состоять в том, что пай водорода и водный остаток обмениваются своими местами.

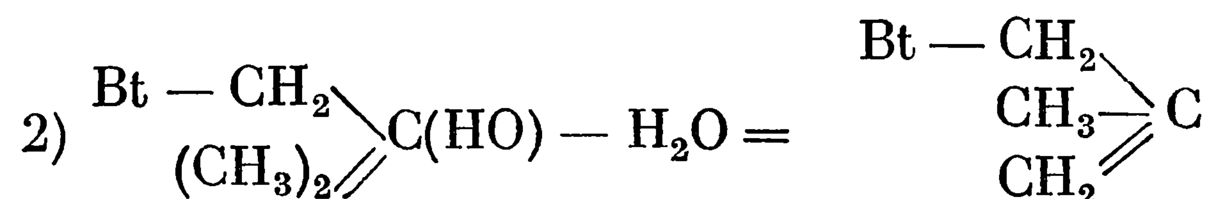


и 

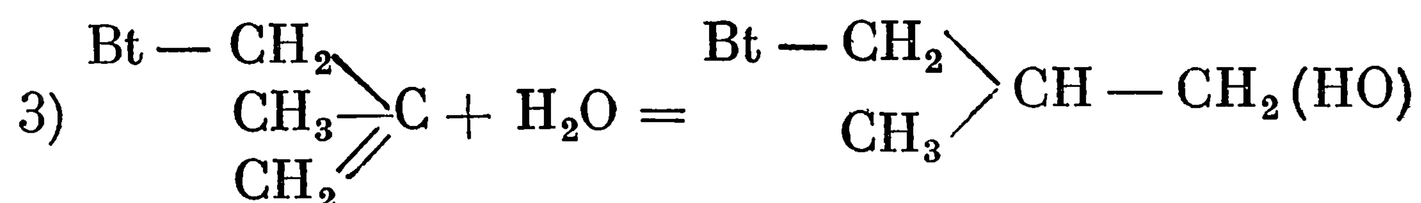
который и окисляется в изомасляную кислоту).

Подобно этому (обозначая третичный бутил через Bt):





и



А последний алкоголь тотчас же окисляется в соответствующую октиловую кислоту[7].

Толкование это может показаться несколько искусственным, но присутствие видоизменения изодибутилена, имеющего строение, выражаемое формулой, данной во 2-м уравнении *, подтверждается однако образованием, при окислении, еще одного продукта, о котором будет сказано ниже.

Здесь кстати будет сообщить наблюдение, сделанное мной над амиленом, соответствующим третичному спирту

* Если предположить, что видоизменение изодибутилена с тем строением, какое изображено во 2-м уравнении, имеет почти ту же точку кипения, как и его изомер, дающий триметилуксусную кислоту и ацетон, и что, следовательно, эти два видоизменения не могли быть мной отделены одно от другого,— то возможно и такое толкование, что мой изодибутилен представлял уже готовую смесь этих двух изомеров. Сказанные предположения однакож едва ли вероятны, и едва ли следует предпочесть их данному мной объяснению процесса превращения и окисления.

(триметилэтиленом $\begin{matrix} CH(CH_3) \\ \| \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}$). Тут удается наблюдать на деле целый ряд повторяющихся дегидратаций и гидратаций, в которых правда, водный остаток и водород не обмениваются местами, но которые происходят с особенной легкостью. Известно, что превращение упомянутого амилена в диамилен совершается под влиянием серной кислоты, разведенной $^1/_2$ объемом воды. Но если взять равные части по весу серной кислоты и воды, к 2—3 объемам этой смеси прибавить 1 объем третичного амильного спирта и нагревать жидкость до 100° в запаянной трубке, то очень скоро выделяется легкий углеводородный слой. При этом только незначительная часть выделившегося углеводорода представляет диамилен, а несравненно больше находится здесь неуплотненного амилена. Этот последний, при горизонтальном положении трубки и взбалтывании жидкости от времени до времени, опять растворяется, а при новом нагревании до 100° выделяется снова, превращаясь отчасти в диамилен. Такое выделение (дегидратация) и растворение (гидратация) могут быть повторены много раз над одним и тем же образцом вещества, причем количество диамилена прибывает последовательно, но каждый раз лишь очень понемногу. Здесь имеем мы один из случаев диссоциации настоящей химической частицы и медленного постепенного возврата, при охлаждении, продуктов диссоциации к первоначальному соединению. Подобные процессы могут совершаться во время реакций, и, при известных условиях, присоединение — по крайней мере для некоторых отдельных частиц — может происходить с новым распределением паев, так что результатом будет перегруппировка вещества и, при дальнейших превращениях,— образование второстепенных продуктов *.

---

* Следует думать, что в смеси третичного спирта с разведенной серной кислотой, уже и при обыкновенной температуре, находится некоторое количество углеводорода, образовавшегося распадением. Мы здесь имеем

Выше было упомянуто, что при окислении изобутилена происходит еще особый нейтральный маслообразный продукт. Он переходит при перегонке в смеси с маслообразными кислотами и неизмененным углеводородом. При обработке всего масла углекислой щелочью, кислоты растворяются и остается желтое масло с характерным мятно-камфарным запахом. Промытое и высушенное над сплавленным поташем или взбалтыванием с фосфорным ангидридом, масло это при перегонке начинает кипеть немного выше 100°, и бо́льшая часть его переходит до 110°, но потом термометр начинает повышаться и, при достаточном количестве перегоняемого вещества, доходит до 130° и даже поднимается выше. Принимая во внимание то, что сообщил Шнейдер относительно окисления диамилена, надо

нечто подобное тому, что найдено Вислиценусом для концентрированных растворов молочной кислоты, Бертело — для растворов солей и т. п. При обыкновенной температуре, химическому равновесию в смеси соответствует малое количество углеводорода рядом с большим количеством алкоголя (или отвечающей ему серновинной кислоты); при возвышенной температуре, наоборот, равновесие устанавливается при большом количестве углеводорода и малом — алкоголя. Если бы условия были таковы, что, во-первых, воссоединение продуктов диссоциации вело к образованию не первоначального спирта, а его изомера, и если бы, во-вторых, этот изомер в свою очередь, при существующих условиях, подвергался до известной степени диссоциации, то в смеси находились бы, рядом с углеводородом, два изомерные спирта. Мыслимо, что и без присутствия посредствующего реагента, каковым является здесь серная кислота, частицы некоторых веществ, вследствие постоянного распадения и воссоединения продуктов в новом порядке, постоянно изомеризуются, переходя от одного видоизменения в другое—и обратно. Для изомерных между собою частиц здесь происходило бы то же самое, что происходит для частиц различного состава и что Пфаундлер обозначил названием соперничества частиц (Concurrenz der Molecüle)*. В огромном большинстве случаев мы имеем дело с веществами, в газообразной или жидкой массе которых, при обыкновенных условиях, химическому равновесию соответствует присутствие частиц одного известного определенного химического строения в бесконечно-большем числе, чем частиц других строений, изомерных с первым, но вероятно, что в некоторых случаях можно встретить и такие тела, масса

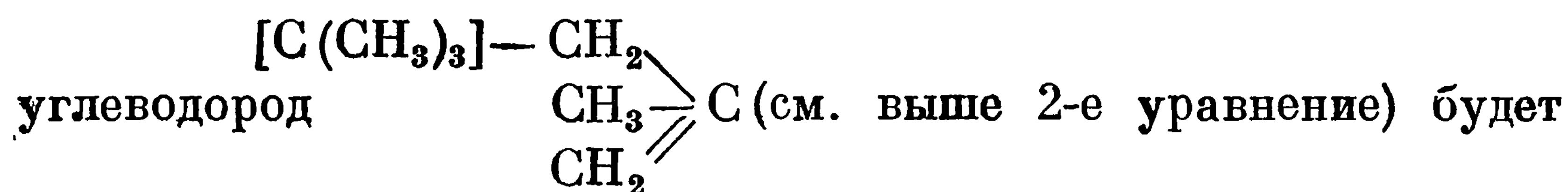
* Pogg. Ann., 1874, Jubelband, 189.

было ожидать здесь присутствия окиси изодибутилена, т. е. тела, гомологичного с тем, которому Шнейдер дал название окиси диамилена. Пробуя очистить действием металлического натрия изодибутилен, оставшийся при окислении неизмененным и собирающийся — как следовало полагать — в первых порциях перегонки нейтрального масла, я скоро заметил, что масло это обнаруживает весьма характерное отношение к металлу. При обыкновенной температуре натрий не действует, но при подогревании вдруг обнаруживается весьма сильная реакция; расплавленный металл растворяется шипя, с большим выделением теплоты; жидкость при этом густеет и несколько желтеет, а в прикосновении с воздухом быстро начинает окрашиваться в кровяно-красный цвет и становится наконец бурой. При обработке водой получаемого таким образом продукта он обнаруживает сильно-камфарный запах, подобный запаху

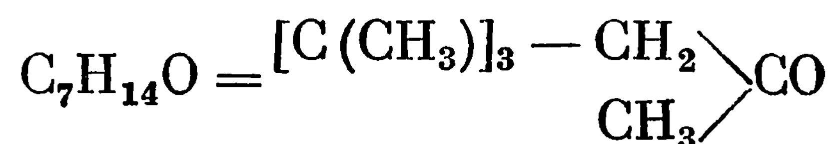
которых постоянно заключает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения,— частицы, постоянно «соперничествующие» между собою, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое. В первом случае можно смело говорить об определенном химическом строении тела, а во втором — суждение об каком-либо одном определенном строении явится бесполезным, потому что в массе вещества присутствуют частицы различных, напр. двух, строений, и, при склонности частиц к перегруппировке, вся эта масса, понятно, будет подвергаться реакциям, свойственным одному строению, или реакциям, свойственным другому строению, смотря по натуре реагента, влиянию которого подвергается,— смотря так сказать — по направлению действия этой реакции. Подобной частицей двойственного строения будут, напр., по-видимому, циановая кислота, синильная кислота и т. п. С этой точки зрения представляются бесполезными старания разрешить вопрос о том, гидратное или карбимидное строение свойственно циановой кислоте,— нитрильное или карбиламинное строение имеет синильная кислота и т. п. Такой взгляд исключает слишком абсолютные представления о химическом строении и способен, мне кажется, уяснить некоторые явления, напр. появление некоторых побочных продуктов в реакциях и т. п. Почти лишнее прибавлять, что сказанное представляет приложение к представлению о химическом строении тех динамических понятий, начало которым положено Бертолле и которые все более и более захватывают и освещают область химизма[8].

изодибутола. Это навело меня сначала на мысль, что здесь находятся, может быть, сложные эфиры изодибутола и кислот, образующихся окислением. Нагревая изодибутол с уксусной и триметилуксусной кислотой в запаянных трубках или реагируя иодангидридом этого спирта на серебряные соли названных кислот, я получил вещества, отношение которых к натрию не вполне походило на отношение продукта окисления. С другой стороны, обрабатывая этот продукт крепким алкогольным раствором едкого кали, даже в запаянных трубках, при температуре до 130°, мне не удалось изменить его вполне: отношение его к натрию оставалось почти прежним. При повторенных дробных перегонках всей массы нейтрального масла, я убедился, что здесь присутствуют главным образом два вещества — неизмененный изобутилен и тело, кипящее в пределах 125°—130°. Промежуточные порции перегона (приблизительно от 105° до 125°) были сравнительно малы и при дальнейших перегонках продолжали разделяться; жидкости, кипящей выше 130°, было тоже так мало, что она не могла подлежать исследованию, — в ней могли присутствовать, напр. полимеризованные побочные продукты, на полное устранение образования которых трудно рассчитывать. Оказалось, что способность реагировать с натрием, краснея от прикосновения воздуха, принадлежит по преимуществу продукту, собранному при 125°—130°, а перегон с точкой кипения около 105° есть изодибутилен: после обработки этого последнего перегона натрием, изодибутилен получен был чистым со всеми своими свойствами. Натура продукта с точкой кипения 125°—130° долго оставалась для меня невыясненной и только после получения описанной октиловой кислоты я пришел, развивая соображения, изложенные выше, к предположению, оказавшемуся истиной.

Если механизм образования октиловой кислоты объясняется действительно присутствием — хотя бы мимолетным — особого видоизменения октилена, так как сказано выше, то следовало ожидать, что этот изомерный с изодибутиленом



частью подвергаться прямому окислению и, подчиняясь известной правильности, распадется при этом по месту двойной связи. Такое распадение при окислении должно очевидно вести к образованию кетона



между тем как отпавшая группа должна дать углекислоту.

Догадка эта вполне подтвердилась опытом: нейтральное масло с точкой кипения 125°—130° действительно оказалось этим кетоном. Анализ его дал следующие результаты:

1) 0.1890 гр. вещества, при сожигании с окисью меди, дали 0.5080 гр. CO_2 и 0.2100 гр. H_2O.

2) 0.1810 гр. вещества, очищенного настаиванием с фосфорным ангидридом, дали 0.4915 гр. CO_2 и 0.2035 гр. H_2O.

В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория для $C_7H_{14}O$
C	= 73.30	74.05	73.68
H	= 12.40	12.49	12.28

Формула проконтролирована была определением плотности пара по способу Гофмана, причем снаряд нагревался парами терпентинного масла. Получены следующие данные:

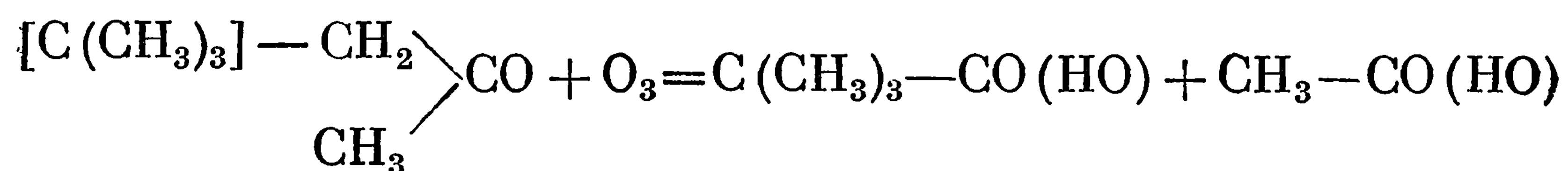
Вещества взято 0.0780 гр.; объем пара 78.0 С.С.; температура 157°.5; высота барометра при 0°=759.7 mm.; высота столба ртути в трубке снаряда 532 mm. (из них 100 mm. находились при температуре + 20°).

Отсюда вычисляется:

	Опыт	Теория
Плотность пара по отношению к водороду	56.88	57.00
Плотность пара по отношению к воздуху	3.95	3.96

За тем оставалось доказать, что вещество есть действительно кетон предположенного строения. Имея в виду характерное содержание тела к металлическому натрию, я начал со сравнения его в этом отношении с одним из близких по составу кетонов совершенно определенного строения, а именно — с этил-изопропил-кетоном, который, благодаря любезности г. Вышнеградского, был приготовлен нарочно путем синтеза из цинкэтила и хлористого изобутирила. Оказалось, что и этот последний кетон обнаруживает с натрием, при подогревании, реакцию, по наружному виду вполне аналогичную с наблюдаемой для тела $C_7H_{14}O$.

Что тело $C_7H_{14}O$ не есть альдегид — можно заключить из того, что при кипячении с окисью серебра и водой оно изменяется лишь медленно и трудно. С двусернистокислым натрием оно не дает соединения. С раствором трехлористого железа, даже и при двухчасовом кипячении, водной окиси железа не выделяет, т. е. не реагирует так, как это бывает напр. с окисью этилена или эпихлоргидрином, и поэтому едва ли можно подозревать, чтобы масло $C_7H_{14}O$ принадлежало к числу окисей $C_nH_{2n}O$. Но всего более определенные указания на натуру и строение вещества дает его окисление. Так как в кетоне $C_7H_{14}O$ — если его строение действительно таково, как было предположено выше — уже недостает одной из метильных групп, служащих, при окислении изодибутилена, материалом для образования ацетона, то следовало ожидать, что ацетона здесь не получится, но произойдет триметилуксусная и уксусная кислота, согласно уравнению:



$$\begin{matrix}[C(CH_3)_3]-CH_2 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>CO + O_3 = C(CH_3)_3-CO(HO) + CH_3-CO(HO)$$

Опыт подтвердил это предположение. Тело $C_7H_{14}O$ было оставлено в течение 10 дней, при обыкновенной температуре, со смесью 2 ч. двухромокислого калия, 3 ч. серной кислоты и 3 ч. воды. Реакция обнаруживается тотчас и продолжается

постепенно, сопровождаясь некоторым выделением углекислоты, происходящей вероятно на счет более глубокого разрушения части вещества. При отгонке и обработке перегона тем же способом, как при окислении изодибутилена, получилось немного оставшегося неизмененным кетона $C_7H_{14}O$, маслообразная кислота и кислая водная жидкость; ацетона найдено не было. Маслообразная кислота, по незначительности количества материала, которым я располагал, не могла быть получена вполне чистой; главная часть ее кипела около 165°—175°; порция, составлявшая более половины всей кислоты, собранная приблизительно до 172°, застывала в снеге с солью в кристаллическую массу; с углекислым калием удалось получить из нее, характерную для триметилуксусной кислоты, трекислую соль. Наконец, была приготовлена кристаллизованная серебряная соль; при весьма малом количестве материала нельзя было ожидать получения ее в чистом виде и потому, имея в виду другие характерные, описанные выше, признаки, можно считать удовлетворительным полученный приблизительный результат.

0 3595 гр соли оставили при накаливании 0 1740 гр. серебра, что отвечает 48 40% Ag (триметилуксусное серебро содержит 51 07% Ag).

Из водного кислого отгона, в котором, по предположению, должна была находиться уксусная кислота, также приготовлена кристаллизованная, серебряная соль. Она имела состав, доказывающий присутствие уксусной кислоты:

0.2435 гр. соли оставили при прокаливании 0.1495 гр. серебра, т. е. 61.39% Ag (уксуснокислое серебро содержит 64 67% Ag).

Все эти результаты ручаются, мне кажется, достаточно за основательность изложенных выше предположений относительно натуры и строения тела $C_7H_{14}O$, а образование этого кетона дает весьма существенную фактическую опору тому толкованию, которым я выше объяснил происхождение определенной октиловой кислоты при окислении изодибутилена.

Знакомство с ходом образования изодибутилена, его строением и превращениями естественно имеет не мало значения для разъяснения отношений ближайшего аналога его, диамилена. Из числа углеводородов C_nH_{2n}, получаемых удвоением частицы низших гомологов, этот последний до сих пор был единственным, известным ближе; его строение и превращения были предметом соображений, высказанных Шнейдером и Рихтером.

Опыты Вышнеградского, уже упомянутые выше, показали, что чистой реакции удвоения, ведущей к обыкновенному диамилену, подвергается амилен, отвечающий третичному спирту (триметилэтилен), а не тот амилен, о котором говорили Шнейдер и Рихтер (псевдопропилэтилен)[9]; работы Флавицкого * уяснили отношения этих двух амиленов и превращение второго в первый и обнаружили присутствие первого видоизменения в продукте дегидратации амильного спирта брожения. Наконец, при своих новых опытах, Вышнеградский нашел, что амилен, приготовленный из амильного алкоголя брожения, действием хлористого цинка, действительно не весь, а только (приблизительно) на половину растворяется легко в серной кислоте известного разведения и дает диамилен; растворившийся амилен не тожествен с остающимся. Таким образом мы знаем теперь, что обыкновенный амилен есть смесь, по меньшей мере, двух изомерных веществ,— что диамилен, над которым до сих пор работали, получался по всей вероятности на счет, присутствующего в обыкновенном амилене, триметилэтилена, и что, во всяком случае, этот диамилен и есть именно тот, в который сполна переходит триметилэтилен. Таким образом толкования Шнейдера и Рихтера очевидно оказываются неприложимыми в своих частностях к имеющимся на лицо фактам, так как они относятся не к тому видоизменению амилена, которое на деле дает диамилен, а к другому. Но если формулы строения, данные Шнейдером и Рихтером, не отвечают действительности, то принципы, которые клались этими химиками в основу

* См. ЖРХО, 1875, *7*, 103; Ann., 1875, *179*, 340.

своих толкований, могут прилагаться к уплотнению каждого углеводорода C_nH_{2n} с двойной связью в частице. По Рихтеру, при удвоении происходит перемещение водорода, а по Шнейдеру — образование замкнутой (тетрольной) группировки из четырех паев угля. Руководясь аналогией, можно сказать теперь, что предположение Рихтера ближе к истине, хотя в сущности, при образовании диамилена, как и при образовании изодибутилена, действительного перемещения водорода не совершается, и реакция состоит вероятно в выделении частицы воды за счет частицы этилдиметилкарбинола и частицы триметилэтилена. Предположение Шнейдера о строении диамилена оказывается вполне устраненным, так же как и его взгляд на особенность строения так называемой *аметеновой* кислоты. Очевидно, принявши двойную связь в частице диамилена, нет никакой причины думать, что в аметеновой кислоте нет карбоксильной группы. Подобное воззрение, высказанное Фриделем относительно пивалиновой (триметилуксусной кислоты), было опровергнуто моими опытами; теперь, согласно высказанной мной прежде догадке *. оно оказывается и для аметеновой кислоты лишенным основания. Напротив, как я и предполагал, весьма вероятно — судя по образованию триметилуксусной кислоты из изодибутилена — что и в так называемой аметеновой кислоте заключается *третичный* спиртовый радикал, посредственно или непосредственно соединенный с карбоксилом. Что касается собственно состава и подробностей строения аметеновой кислоты, то предположения, сделанные мной прежде, окажутся конечно неверными, потому [что] при них я — так же как и Шнейдер и Рихтер — принимал в расчет не триметилэтиленное, а другое (псевдопропилэтиленное) строение уплотняющегося амилена.

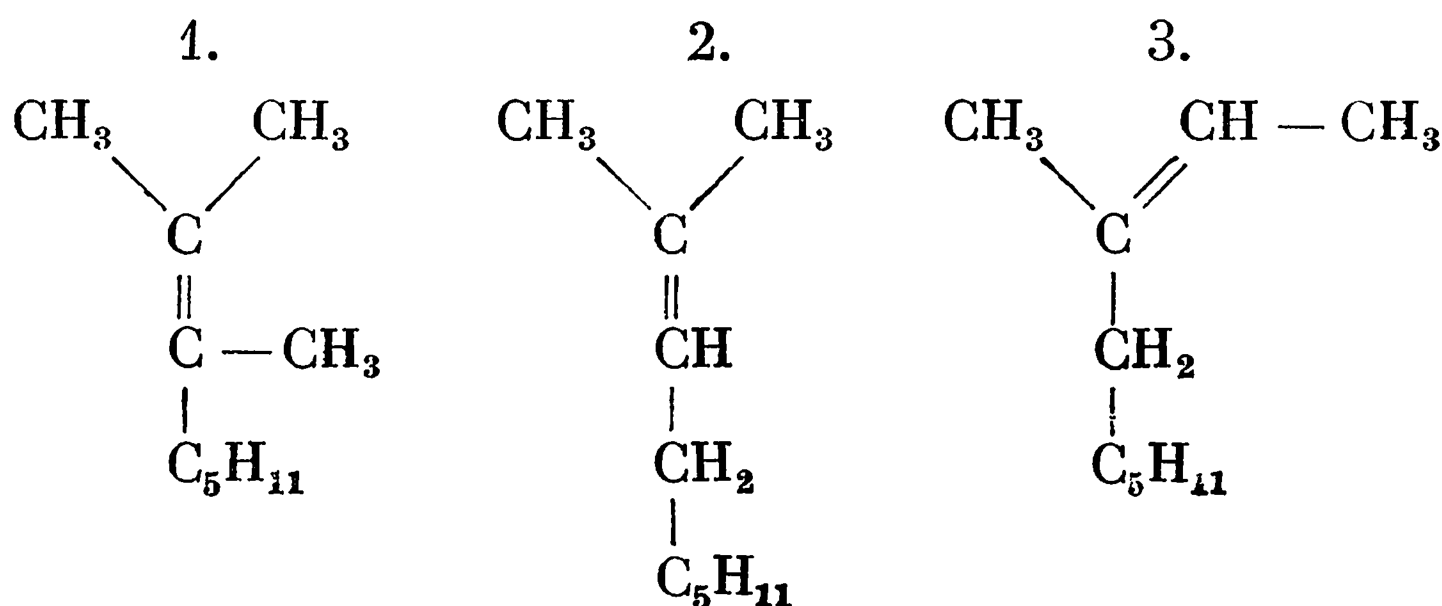
Окисление диамилена было предпринято в моей лаборатории г. Павловым собственно с целью сравнить аметеновую кислоту Шнейдера с синтетической изопропил-диметилуксусной

---

* ЖРХО, 1874, *6*, 158; Mém. Acad., 1874, (7), *21*, № 7, 17.

кислотой. Стараясь получить аметеновую кислоту и ее соли в таком виде, чтобы определенность и постоянство свойств ручались за чистоту веществ, Павлов встретился с затруднениями и, наконец, тщательно производя опыты над значительным количеством веществ, он убедился, что аметеновая кислота Шнейдера — как это и можно было ожидать по моим результатам, относящимся до изодибутилена — состоит из смеси по меньшей мере двух различных кислот.— Далее, принимая во внимание мои наблюдения и пользуясь имевшимся под руками материалом, г. Павлов нашел, что при окислении диамилена — так же как и при окислении изодибутилена — получается ацетон и что, наконец, нейтральное масло, названное Шнейдером окисью диамилена, относится к металлическому натрию совершенно аналогично моему кетону $C_7H_{14}O$; фракционированными перегонками удается из этого масла выделить более чистую главную порцию с точкой кипения не 180°—190°, какую дал Шнейдер, а с более высокой, 190°—195°. Все эти наблюдения обнаруживают не полную точность имевшихся на лицо данных и говорят в пользу полной аналогии изодибутилена и диамилена.

Принимая, согласно этой аналогии, что диамилен образуется из триметилэтилена и этилдиметилкарбинола по уравнению $C_5H_{12}O + C_5H_{10} = C_{10}H_{20} + H_2O$ и что в его частице присутствует третичный амил (который я обозначу просто C_5H_{11}),— приходим к следующим трем случаям строения диамилена:



Из этих трех формул наиболее вероятной будет первая, предполагающая при образовании диамилена выделение пая водорода из группы CH (находящейся в триметилэтиленной частице, $(CH_3)_2=C=CH—CH_3$), между тем как две остальные формулы представляют случай выделения водорода из цельных метильных групп. Предполагая, при окислении, расщепление по месту двойной связи, оказывается, что первая формула удовлетворяет факту образования ацетона, но заставляет ожидать получения вместе с тем пинаколина $C_7H_{14}O$ и далее, кислоты этилдиметилуксусной, т. е. $C_6H_{12}O_2$, а не $C_7H_{14}O_2$. Хотя Шнейдер нашел для аметеновой кислоты формулу $C_7H_{14}O_2$ и Вышнеградский также получал при окислении диамилена соли, отвечающие кислоте состава $C_7H_{14}O_2$, но не мудрено, что оба они имели дело с веществом, не вполне чистым, заключавшим примесь высшей кислоты, напр. $C_{10}H_{20}O_2$.

Вторая формула также объясняет образование ацетона и заставляет ожидать получения кислоты $C_7H_{14}O_2$, но эта кислота представляла бы уже не прямое соединение третичного спиртового радикала с карбоксильной группой, а соединение с ней радикала первичного, заключающего третичный амил; ее строение должно бы быть $C_5H_{11}—CH_2—CO(HO)$. Все три формулы диамилена позволяют далее, аналогично окислению изодибутилена, допустить, при окислении диамилена, образование кислоты $C_{10}H_{20}O_2$ и особых кетонов $C_9H_{18}O$. Кетон такого состава, смешанный с малым количеством неизмененного диамилена, вероятно и был принят Шнейдером за окись диамилена $C_{10}H_{20}O$. Впрочем третья формула наименее вероятна, потому что диамилен такого строения при окислении не мог бы дать ацетона.

Во всяком случае, уяснением строения и превращения изодибутилена, путь исследования диамилена является уже начертанным.

С.-Петербург, 5-е октября 1876 г.

28

ОБ ИЗОТРИБУТИЛЕНЕ

(Полимеризация углеводородов этиленного ряда)

*Статья 3-я**

Журнал Русского физико-химического общества, 1879, *11*, 197—221
(Получена 3-го мая)

Мои прежние опыты показали, что изобутилен почти не способен подвергаться удвоению прямо: изодибутилен получается из него не иначе, как переходя через триметилкарбинол и нагревая, в тех же случаях, где фаза гидратации не заметна, а температура не выше обыкновенной, изобутилен по меньшей мере утрояется, т. е. превращается в изотрибутилен. Так, из опытов моих и Горяинова известно, что маслообразный продукт конденсации, получаемый при поглощении изобутилена холодной смесью 3 ч. серной кислоты и 1 ч. воды, представляет главным образом изотрибутилен, несмотря на то, что уплотняющее влияние кислоты бывает здесь сравнительно слабо и наибольшая часть изобутилена не полимеризуется, а превращается в триметилкарбинол. Действием на изобутилен более концентрированной кислоты достигается конденсация более значительной части вещества и самая полимеризация идет дальше: при употреблении концентрированной кислоты получаются почти исключительно масла с весьма высокой точкой кипения. Такое превращение понятно, так как и сами полимеры изобутилена могут, под влиянием серной кислоты, полимеризоваться далее; по крайней мере, это доказано для изодибутилена опытами, произведенными в моей лаборатории Е. И. Ждановым.

* См. ЖРХО, 1877, *9*, 38.

Если дело идет о приготовлении собственно изотрибутилена, то можно употреблять смесь из 5 ч. концентрированной серной кислоты и 1 ч. воды, наполняя ею два или три калийные снаряда Гейсслера и пропуская сквозь них изобутилен медленной струей. Снаряды должны при этом подвергаться умеренному охлаждению. При таких условиях, бóльшая часть изобутилена уплотняется, превращаясь в масло, которое всплывает в виде слоя, а остальная часть растворяется. Из водной кислой жидкости можно получить по произволу или изодибутилен, если, разведя соответственно водой, подвергать ее нагреванию, или — триметилкарбинол, если ее отгонять, предварительно разбавив значительным количеством воды. Так как, при этих условиях образования изотрибутилена, некоторого нагревания кислой жидкости — по крайней мере, в известных частях ее — избегнуть нельзя, то понятно, что уплотненный маслообразный продукт заключает некоторое количество изодибутилена. Главным продуктом является здесь, однако, изотрибутилен вместе с некоторым количеством продуктов высшего уплотнения.

Опыты, которые описаны будут ниже, произведены были частию с изотрибутиленом, полученным мной самим в виде побочного продукта во время приготовления триметилкарбинола поглощением газообразного изобутилена серной кислотой, частию — с изотрибутиленом, выделенным из маслообразных продуктов уплотнений, получаемых при той же операции и обязательно предоставленных в мое распоряжение д-м Кремером *, частию же, наконец,— с изотрибутиленом, приготовленным мною нарочно, посредством прямого уплотнения изобутилена смесью 5 ч. серной кислоты и 1 ч. воды.

Сырой маслообразный продукт, промытый раствором углекислой щелочи и водой, высушивался над хлористым кальцием и подвергался довольно продолжительному кипячению с металлическим натрием,— до тех пор, пока расплавленный металл оказывался сохраняющим вполне, в кипящей жидкости, свою

---

* См. ЖРХО, 1877, *9*, 42.

блестящую металлическую поверхность. Так как изотрибутилен, а вероятно также и другие высшие продукты уплотнения изобутилена — содержатся не вполне индифферентно к кислороду воздуха, то продукт, обработанный натрием и переставший на него действовать, оказывается чрез несколько времени, если воздух имел к нему свободный доступ, снова действующим на натрий. Масло, обработанное натрием, подвергаемо было повторенным много раз дробным перегонкам. Из него выделяется, таким образом, достаточно чистый и з о т р и б у т и л е н * с точкой кипения от 177°.5 до 179° при высоте барометра в $749^{m.m.}$ (привед. к 0°) и при погружении в пары кипящей жидкости всего термометрического ртутного столба. Анализ показал, что продукт, собранный даже и в более широких пределах, напр. от 176° до 181°, представляет довольно чистый изотрибутилен.

Сожигание вещества, произведенное с окисью меди и кислородом, дало следующие результаты:

1) Вещества (с т. кип. 177°.5—179°) было 0.1955 гр.; получено углекислоты 0.6125 гр., воды 0.2580 гр.

2) Вещества другого приготовления (с т. кип. 176°—181°) было взято 0.1638 гр.; получено углекислоты 0.5134 гр. и воды 0.2091 гр.**

В процентах:

	1	2	Теория для $C_n H_{2n}$
C =	85.44	85.48	85.72
H =	14.70	14.16	14.28

Определение плотности пара, произведенное по способу Гофмана в парах анилина, дало следующие цифры:

Количество вещества 0.0690 гр.
Объем пара = 68.9 к. ц.

---

* Для получения а б с о л ю т н о чистого продукта, о получении которого я, впрочем, счел излишним хлопотать, следовало бы вести дробные перегонки в атмосфере водорода или углекислоты.

** Анализ этот, как и все те многочисленные сожигания, о которых будет говориться ниже, произведены Д. П. Павловым. Считаю долгом выразить ему здесь за это мою искреннейшую благодарность.

Баром. при 0° = 764.0$^{m.m.}$
Столб ртути = 597$^{m.m.}$, из них 200$^{m.m.}$ при темпер. + 40°.
Температура = 184°5.

Из этих данных, принимая в расчет давление паров ртути (12.5$^{m.m.}$), вычисляется:

	По отнош. к водороду	По отнош. к воздуху
Плотность пара	84.24	5.85
Теория для $C_{12}H_{24}$	84.00	5.83

Изотрибутилен представляет бесцветную удобоподвижную довольно сильно лучепреломляющую жидкость, одаренную особым запахом, близким к запаху изодибутилена, напоминающим нефть, но несколько более ароматичным. Удельный вес углеводорода несколько больше, чем у изодибутилена, а именно — 0.774 при 0° и 0.746 при + 50°. Числа эти выводятся из следующих данных:

Вес вещества при 0°	3.8605 гр.
То же при + 50°	3.6835 гр.
Вес такого же объема воды при 0°	4.9845 гр.
То же при + 50°	4.9335 гр.

При охлаждении даже и довольно сильном, свыше — 30°, изотрибутилен остается жидким. При обыкновенной температуре он медленно поглощает кислород воздуха, причем не было замечено выделения углекислоты. При нагревании выше температуры кипения, приблизительно до 190°, в течение многих часов, в запаянных трубках, наполненных воздухом или кислородом, изотрибутилен поглощает значительное количество кислорода, желтеет и приобретает запах и способность реагировать при нагревании с натрием, производя вещества, буреющие на воздухе — признаки, свойственные также нейтральным маслообразным продуктам, происходящим при окислении изотрибутилена хромовой смесью.

Способность к соединению с галоидами и галоидоводородными кислотами хотя и есть у изотрибутилена, но она не столь

определенно выражена, как у большинства более простых углеводородов этиленного ряда и у изодибутилена. При попытке присоединить бром, трудно остановить реакцию на определенной границе: изотрибутилен хотя и присоединяет к себе бром довольно энергично, быстро обесцвечиваясь, но уже очень скоро начинается значительное выделение бромистого водорода, т. е. образование продуктов замещения. Теория для формулы $C_{12}H_{24}Br_2$ требует 49.38% брома, а сделанное мной определение количества продукта, образовавшегося при прибавлении брома в холоде к взвешенному количеству изотрибутилена, до появления желтого окрашивания, привело к цифре 48.83%. Хотя число это и отвечает довольно близко теории, но, ввиду упомянутого выше хода реакции, я не могу придавать ему большого значения. В самом деле, когда для подобного опыта присоединения брома взят был углеводород, смешанный с водой, служившею для поглощения образующегося бромоводорода, то количество галоида, вошедшее в реакцию, оказалось гораздо значительнее: оно отвечало приблизительно содержанию 62% брома.

Соединение изотрибутилена с галоидоводородными кислотами происходит не особенно легко, и довести частицу до предела — до получения $C_{12}H_{25}Cl$ и $C_{12}H_{25}J$ — не удается. Таким образом, здесь нельзя перейти от углеводорода к алкоголю чрез галоидангидрид, как это удалось мне для изодибутилена. При насыщении изотрибутилена в холоде, иодоводородным газом, получилось масло легче воды, содержащее только около 9% J, между тем как предельная формула $C_{12}H_{25}J$ требует 42.90% J. Хлористоводородный газ в холоде не поглощается изотрибутиленом почти вовсе. Большее насыщение достигается, если действовать на углеводород крепкими водными кислотами весьма продолжительное время при обыкновенной температуре, а еще большее количество галоидоводорода входит в соединение, если нагревать изотрибутилен до 100° в запаянных трубках, с крепкими водными иодистоводородной и хлористоводородной кислотами. Но и тут не удалось получить ни вполне

насыщенных соединений, ни достигнуть постоянства состава продуктов. Содержание в них хлора было обыкновенно около 6% или 7%, а в одном случае доходило до 9.14% (что довольно близко отвечает случаю $2C_{12}H_{24}$ + HCl, требующему 9.53% Cl); содержание иода достигало приблизительно до 30% и даже до 39.27%. В последнем случае полученный иодюр был тяжелее воды. Один раз, при весьма долгом взаимодействии при обыкновенной температуре, содержание иода было 27.11% (что также близко отвечает $2C_{12}H_{24}$ + HJ, требующему 27.15% J).

Не найдя возможности получить соответствующий изотрибутилену алкоголь, чтобы по его натуре до некоторой степени судить о строении углеводорода, я обратился к окислению в надежде, что оно приведет меня, как и при изодибутилене, к данным, позволяющим сделать какое-либо заключение о строении углеводорода. Эта надежда действительно оправдалась. Впрочем, необходимо заметить, что, с одной стороны, мои наблюдения над изодибутиленом, с другой — опыты, сделанные в моей лаборатории и опубликованные Ю. В. Лермонтовой *, уже позволяли до некоторой степени предугадывать строение изотрибутилена.

Из опытов своих над изодибутиленом я заключил, что его образование из изобутилена основывается на гидратации и совместной дегидратации ** частицы изобутилена и частицы триметилкарбинола (собственно — результат присоединения и выделения серной кислоты), так что изодибутилен является о д н о-(третично)б у т и л и р о в а н н ы м изобутиленом. Ввиду этого можно было предполагать, что изотрибутилен будет представлять не что иное, как д в у(третично)б у т и л и р о в а н н ы й изобутилен или о д н о(третично)б у т и л и р о в а н н ы й изодибутилен. Если в справедливости такого взгляда и можно было несколько сомневаться, основываясь

* ЖРХО, 1878, *10*, 238.

** Считаю долгом заметить, что подобный взгляд на ход полимеризации углеводородов C_nH_{2n} выражен был также (как это теперь мне сделалось известным) г-м Бертело в его «Synthèse chimique» на стр. 79-й (1876).

на том, что, во время образования изотрибутилена, фаза гидратации совсем незаметна, то опыты Лермонтовой устранили эти сомнения: она показала, что замещение водорода в изодибутилене третичным бутилом действительно ведет к образованию изотрибутилена и что двубутилирование изобутилена приводит к тому же результату, как и однобутилирование изодибутилена *. Оставалось, следовательно, только решить, который из водородных паев изодибутилена подвергается замещению при переходе от него к изотрибутилену? Вопрос этот и разрешен с достаточной вероятностью на основании содержания изотрибутилена при окислении. Окисление это производимо было как хромовой смесью, так и марганцовокислым калием. Особенно интересно и существенно то обстоятельство, что результат здесь совершенно различен, смотря по натуре окислителя.

Пропорция двухромокислого калия и серной кислоты употреблялась такая же приблизительно, какую брали прежде для окисления изодибутилена. Двухромокалиевой соли бралось вдвое по весу против углеводорода, подлежащего окислению, и около 5 ч. серной кислоты на 4 ч. соли, а воды в одних опытах — столько же по весу, как серной кислоты, в других — в полтора раза более. Окисление ведено было при обыкновенной температуре и частом взбалтывании. Действие обнаруживается немедленно, изменением цвета смеси, и постепенно идет вперед, причем цвет изменяется в бурый и зеленовато-бурый. В более концентрированных смесях, заключающих серную кислоту и воду в равных количествах по весу, изменение идет значительно быстрее, чем в тех, где воды в полтора раза более, чем серной кислоты. Первые обыкновенно подвергались обработке дней через 10—15, а вторые через 20—30 дней. Одного из

* Напомню, что мной было указано на возможность расширения этого метода и приложения его к синтезу различных других углеводородов этиленного ряда. Справедливость моей мысли взял на себя труд подтвердить г. Эльтеков, работа которого заставила г-жу Лермонтову отложить начатые ею опыты над метилированием изобутилена и т. п. (См. ЖРХО, 1878, *10*, 239, 86 и 90).

главных продуктов, твердой жирной кислоты, о которой будет речь ниже,— получается из концентрированных смесей сравнительно больше; а в более слабых окислительных смесях происходит, повидимому, сравнительно больше жидкой маслообразной кислоты и ацетона. Чтобы дать приблизительное понятие об относительных количествах продуктов, образующихся при употреблении смеси, содержащей поровну серной кислоты и воды, приведу результаты, полученные в одном отдельном случае. Подвергнуто было окислению около 22 гр. углеводорода; получено: твердой кислоты, в сыром неочищенном виде, около 10 гр., нейтральных маслообразных продуктов — около 10 гр.; маслообразной кислоты 2 гр.; ацетона образовалось мало, хотя присутствие его все-таки удалось констатировать.

Для отделения продуктов окисления, поступаемо было следующим образом. Для того, чтобы предупредить окисление, могущее обнаружиться при нагревании, смесь разбавлялась значительно водой, а для более покойного кипения прибавлялось к ней немного тальку в порошке, и она подвергалась перегонке. Сначала переходит при этом масло и кислая водная жидкость, а потом в трубке холодильника начинает появляться белый кристаллический возгон твердой кислоты. Если продолжать перегонять весьма долго, постоянно добавляя воды в колбу, то твердую кислоту можно выделить таким путем всю сполна. Я так и поступил с самого начала, но потом нашел удобнее извлекать ее эфиром, отогнав предварительно все маслообразные жидкости. Для такого извлечения я прибавлял к остатку несколько серной кислоты, чтобы иметь наверно все количество жирной кислоты в свободном состоянии, и разбавлял смесь довольно сильно водой, потому что иначе она может действовать окисляющим образом на прибавленный эфир. Отогнанная жидкость насыщалась едкой или углекислой щелочью до явственной щелочной реакции, затем нейтральное масло было отделяемо от водной жидкости, и последняя подвергалась опять отгонке. Из полученного дестиллята поташ выделял небольшое количество ацетона, натуру которого легко

было констатировать по запаху, по приблизительной температуре кипения, по получению кристаллич. соединения с двусернистокислым натрием и по отсутствию действия на аммиакальный раствор азотнокислого серебра. При выпаривании водной жидкости досуха, вытягивании остатка спиртом и выпаривании спиртового раствора, получается легкорастворимая масса соли, из которой серная кислота выделяет слой маслообразной кислоты и уксусную кислоту; главная часть последней остается в воде после раствора. Перегоняя этот водный раствор, можно получить значительное количество уксусной кислоты в довольно чистом состоянии. Натура кислоты была констатирована получением серебряной соли (несколько порций, дробным осаждением) и определением в ней содержания серебра. Кристаллизуя эту соль, получены были характерные для уксусно-серебряной соли плоские блестящие иглы. При перегонке отделенной от водной жидкости и высушенной маслообразной кислоты, довольно значительная ее часть перешла при 160°—170°, а часть с более высокой точкой кипения застыла в кристаллическую массу и представляла не что другое, как ту твердую жирную кислоту, о которой упомянуто было выше и которая является наиболее характерным продуктом окисления изотрибутилена хромовой смесью. Маслообразная кислота, собранная между 160° и 170°, оказалась триметилуксусной. Для очищения из ее щелочной соли приготовлена была осаждением цинковая соль и, при разложении этой последней, триметилуксусная кислота получилась в довольно чистом виде с ее характерными признаками — способностью застывать в кристаллическую массу и изменять при более сильном охлаждении (в смеси [льда] с солью) свой вид, — способностью давать характерные кислые соли калия и свинца и не менее характерную среднюю медную соль, растворимую в спирте и образующую выветривающиеся кристаллы, разлагающиеся при нагревании с образованием белого пушистого возгона. Порция маслообразной кислоты, сравнительно незначительная по количеству, собранная в пределах температуры между точкой

кипения триметилуксусной кислоты и точкой кипения (приблизительно) твердой жирной кислоты,— а именно между 170° и 250°,— не застывала при охлаждении. Это содержание заставило сначала подозревать присутствие здесь какой-либо особой кислоты, но при ближайшем рассмотрении оказалось, что то была смесь твердой кислоты с нечистой триметилуксусной. При обработке этой порции количеством щелочи, недостаточным для полной нейтрализации, часть ее растворялась, а остаток застыл в кристаллическую массу твердой кислоты; растворилась тут очевидно триметилуксусная кислота, как более сильная. Пользуясь тем, что магнезиальная соль твердой кислоты очень трудно растворима в воде, а триметилуксусный магний растворим легко, щелочная соль кислоты (170°—250°) была осаждена сернокислой магнезией.

При разложении осадка кислотой, получилась твердая жирная кислота. Наконец, приготовлена была нарочно смесь довольно чистой твердой жирной кислоты, полученной из изотрибутилена (имеющей, как будет показано ниже, довольно высокую точку плавления), с триметилуксусной кислотой, хотя и не вполне сухой и чистой, но сохранявшей свое твердое состояние при обыкновенной температуре. Смесь этих двух твердых кислот осталась при обыкновенной температуре жидкой и застыла только при охлаждении до 0°.

Твердая жирная кислота, остающаяся главным образом в хромовой смеси, по отгонке от нее жидких маслообразных веществ, дает при извлечении с эфиром зеленый или зеленовато-бурый раствор, содержащий не мало хрома в окисном состоянии. Извлечение чистой кислоты удается легко, если, испарив эфир, обрабатывать твердый остаток щелоком, едким кали. При такой обработке кислота в виде щелочной соли переходит в раствор, а в остатке получается масса водной окиси хрома. Из профильтрованного раствора жирная кислота выделяется серной или соляной кислотой, в виде белых блестящих чешуек, и удобно может быть вытянута эфиром, в котором она, как и в алкоголе, очень легко растворима, или просто собрана на

фильтре. При выпаривании последнего эфирного раствора кислота остается в виде плотной массы, состоящей из блестящих широких чешуистых кристаллов, а при испарении тонкого слоя ее растворов на стекле или при ее застывании в тонком слое на поверхности стекла она образует красивое кристаллическое муарс.

Кислота эта может быть перегоняема без разложения, чем я и воспользовался для ея очищения. Точка кипения была найдена довольно постоянной. Главная часть кислоты переходила при температуре около + 266° (с поправкой) при давлении воздуха, близком к нормальному. Кислота получается в приемнике в виде совершенно бесцветной прозрачной жидкости, которая тотчас потом застывает в твердую хрупкую слитно-белую массу кристаллического сложения. Застывшая кислота походит на стеарин свечей хорошего качества, но просвечивает несколько менее и явственнее листовато-кристаллична. Точка плавления кислоты не могла быть определена с точностью, так как изменение ее состояния при нагревании совершается исподволь, и притом кислота, пробывшая довольно долгое время в твердом состоянии, плавится несколько труднее, чем кислота, свеже-застывшая. В этом последнем состоянии точка ее плавления и застывания лежит в пределах температуры, близких к 66°—70°. При обыкновенной температуре кислота не имеет запаха, но при нагревании, улетая легко и ниже своей точки кипения, она обнаруживает слабый и, в то же время, несколько острый, кислый запах. В воде кислота, разумеется, нерастворима, но в спирте растворяется почти так же легко, как и в эфире. Кислота эта предельная: небольшая капля брома, прибавленная к ее раствору, тотчас окрашивает его в желтый цвет, и окрашивание сохраняется даже и тогда, когда раствор вскипятят. Анализы свободной кислоты, ее эфиров и натриевой соли, а равно и определение плотности ее пара, привели в формуле $C_{11}H_{22}O_2$, т. е. одной из у н д е ц и л о в ы х кислот. Опираясь на соображения, которые будут изложены ниже, я считаю эту кислоту м е т и л-д и б у т и л-у к с у с н о й

(с третичными бутилами в составе) $C[CH_3][C(CH_3)_3]_2$—CO.HO и буду обозначать ее этим именем.

Сожигания свободной кислоты, порции, собранной при 261°—263° (без поправки), дали следующие результаты:

1) 0.2577 гр. вещества дали 0.6688 гр. углекислоты и 0.2828 гр воды.
2) 0.2379 гр. » » 0.6216 гр. » » 0.2602 гр. »
3) 0.2670 гр. » » 0.6940 гр. » » 0.2903 гр. »

А при сожигании кислоты другого приготовления, немного менее чистой, собранной при 260°—264° (без поправки), получилось:

4) 0.2969 гр вещества дали 0.7657 гр. углекислоты и 0.3133 гр воды.
5) 0.2241 гр. » » 0.5780 гр. » » 0.2378 гр »

В процентах:

	Опыты					Теория для формулы $C_{11}H_{22}O_2$
	1	2	3	4	5	
C =	70.78	71.24	70.78	70.32	70.32	70.97
H =	12.18	12.14	12.06	11.72	11.78	11.82

Определения плотности пара, сделанные в парах дифениламина, по способу Виктора Мейера *, подтвердили эту формулу; а именно:

	1	2
Вещества взято	0.1278	0.0905
Объем вытесн воздуха	16.4 к ц.	11.6 к ц
Высота барометра . . .	764.8 м м	747.0 м м
Температура	+ 16°	+ 17°

* Для ознакомления с этим новым для меня способом, я сделал сначала определение плотности пара триметилуксусной кислоты, которого прежде мною делано не было Вещества взято было 0 1060 гр , получилось объем вытесненного воздуха 23 8 к ц , выс баром 765 7 м м Температура +19° Отсюда выводится плотность·

	Опыт	Теория для $C_5H_{10}O_2$
По отношению к воздуху =	3.72	3.54
» » к водороду =	53 56	51 00

Отсюда вычисляется:

	Опыты		Теория для $C_{11}H_{22}O_2$
	1	2	
Плотность по отношению к воздуху =	6.43	6.65	6.45
» » » к водороду =	92.59	95.76	93.00

Метилдибутилуксусная кислота (бутил здесь везде подразумевается *третичный*) обладает довольно слабыми кислыми свойствами: она хотя и разлагает карбонаты, но сама до некоторой степени вытесняется углекислотой из своих щелочных солей; она легко растворяется в водном аммиаке, но аммиакальная соль ее не может быть получена в твердом виде — при испарении аммиакального раствора над серной кислотой, при обыкновенной температуре, остается свободная кислота.

Калиевая и натриевая соли кислоты получаются, растворяя ее в избытке чистого поташа или соды. Для того, чтобы растворение произошло, необходимо взять известную порцию воды; при недостаточном количестве воды разложение не идет, кислота не растворяется, хотя бы углекислая щелочь и находилась в значительном избытке, но растворение тотчас начинается, как скоро будет прибавлена вода. При этом мелкие частицы кислоты совершают по поверхности жидкости движения, и бывает заметно слабое выделение углекислоты. Получаемый раствор совершенно прозрачен и обладает способностью сильно пениться при взбалтывании, подобно раствору мыла, хотя пена эта скоро проходит. Выпаривая раствор досуха на водяной бане, вытягивая остаток спиртом и снова выпаривая спиртовую вытяжку, получают соль в виде белой кристаллической просвечивающей массы. Ее кристаллическое сложение особенно видно по краям в тонком слое вещества, когда раствор его был выпарен в стекляной чашке. Соль калия и соль натрия очень сходны между собой по виду, только кристаллическое сложение последней несколько крупнее и явственнее. Соли эти, в свеже-полученном состоянии, легко и вполне растворяются в воде, но, полежавши несколько дней на

воздухе, уже начинают давать растворы мутные, содержащие белые частички; частички эти представляют свободную кислоту, вытесненную углекислотой воздуха; это доказывается тем, что муть легко растворяется от прибавления нескольких капель эфира и что соль не теряет способности растворяться в воде сполна, если ее сохранять в атмосфере, не содержащей углекислоты.

Соль натрия, высушенная при обыкновенной температуре над едким кали в безвоздушном пространстве и доведенная до постоянного веса, оказалась содержащей еще воду и отвечающей формуле $2(C_{11}H_{21}NaO_2) + H_2O$. Сожигание ее было произведено в струе воздуха в платиновой лодочке под прикрышкой двухромокислого калия:

1) 0.4440 гр. вещ. дали 0.9828 гр. CO_2 и 0.3976 гр. H_2O
2) 0.2960 гр. » » 0.6628 гр. » и 0.2712 гр. »

В процентах:

	Опыты 1	Опыты 2	Теория для $2C_{11}H_{21}NaO_2 + H_2O$
C =	60.38	61.04	60.82
H =	9.95	10.17	10.15

В сухом и теплом состоянии соль натрия, при слабом трении, крайне легко и сильно электризуется. Над солью калия этого наблюдения не сделано, но по всей вероятности и она обнаружит то же свойство.

Довольно характерна для метилдибутилуксусной кислоты магнезиальная соль. Прибавляя раствора сернокислого магния к щелочной соли кислоты, получают осадок, который может являться в различном виде, смотря по концентрации смешиваемых растворов. Если эта концентрация значительна, то смесь мутится, делается молочно-белой и вскоре затем осветляется, осаждая соль магния в виде бесцветных полужидких как бы смолообразных капель. Через несколько часов эти капли твердеют, теряя прозрачность, и принимают белый вид. Если раствор, из которого произошло такое осаждение, подо-

греть, то полужидкие капли тотчас белеют. При осаждении соли магния из растворов, более разведенных, она получается прямо в виде белого порошка, который, так же, как и твердая белая масса, получаемая застыванием капель,— не представляет явной кристалличности. В спирте соль магния легко растворима, а в воде, при обыкновенной температуре, она хотя и очень мало, но все-таки заметно растворяется. В белом остатке, получаемом выпариванием такого раствора при обыкновенной температуре, также не заметно кристаллов. Если раствор, приготовленный в холоде, нагреть, то он сильно мутится, но мутность эта опять исчезает при охлаждении. Такое содержание близко напоминает цинковую соль триметилуксусной кислоты и зависит, вероятно, так же, как и там, от образования в силу диссоциации [1], при повышении температуры, более основных солей. При нагревании в сухом виде, магнезиальные соли разлагаются, производя чистые белые пары, осаждающиеся потом в виде белого возгона. Состав получаемых солей магния не отвечает простой формуле: сделанные сожигания заставляют только заключить, что здесь, главным образом, встречается два типа солей, тот и другой основные, и один из них, довольно близко подходящий к средней соли.

С растворами солей бария, стронция, кальция, свинца и серебра растворы метилдибутилуксусных щелочей дают белые осадки, из которых два первые — и в особенности осадок стронциевой соли — имеют кристаллическое сложение, а кальциевая соль, повидимому, аморфна. Белые осадки свинцовой и серебряной солей весьма объемисты; последняя из них получается, при высушивании, в виде легкой массы, похожей на белую магнезию, но более рыхлой; в воде она нерастворима и трудно ею смачивается, а смоченная спиртом и облитая водой при кипячении, повидимому, частью разлагается, освобождая кислоту. Хотя содержание в этой соли серебра и приближается вообще к требуемому формулой $C_{11}H_{21}AgO_2$ (35,68%), но получить соль в совершенно чистом состоянии, вполне отвечающем этой формуле, тоже не удается.

Серебряная соль послужила мне для приготовления метильного и этильного эфиров кислоты. Я пробовал сначала получить метильный эфир, пропуская струю хлороводорода в раствор кислоты в метильном спирте. Эфира при этом, однако же, не образовалось; по мере насыщения раствора хлороводородом выделялось из него белое шелко-кристаллическое вещество, но это было не что другое, как свободная кислота. Очевидно, она гораздо меньше растворима в алкоголе, насыщенном хлороводородом, нежели в чистом. Иодистый метил и иодистый этил, при подогревании, легко действуют на сухую серебряную соль, образуя эфиры. Так как эквивалентные соли количества иодюра далеко не могли бы смочить всей ее объемистой массы, то иодюры приходится брать в значительном избытке, который не так легко отделяется перегонкой от высоко кипящих эфиров. Как тот, так и другой эфиры представляют бесцветные маслообразные жидкости легче воды, остающиеся жидкими при охлаждении снегом с солью. Запах обоих эфиров обнаруживает значительное сходство; он слабо ароматный, довольно приятный, но напоминает запах того смолистого липкого вещества, которое выделяется на поверхности бутонов и, в особенности, на чашечках некоторых центифольных роз.

Точка кипения метилдибутилуксусного метила лежит около 217°—220° (без поправки), а точка кипения метилдибутилуксусного этила — около 227°—230° (тоже без поправки). Анализ эфиров подтвердил для кислоты формулу $C_{11}H_{22}O_2$, а именно:

0.1275 гр. метил. эф. дали 0.3343 гр. CO_2 и 0.1439 гр. H_2O.
0.2382 гр. этил. эф. дали 0.6329 гр. CO_2 и 0.2658 гр. H_2O.

В процентах:

	Метиловый эфир	Этиловый эфир	Теория для $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}(CH_3)O_2$	Теория для $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}(C_2H_5)O_2$
C =	71.60	72.46	72.00	72.89
H =	12.47	12.38	12.00	12.15

Нейтральное масло, получаемое при перегонке хромовой смеси, представляет смесь нескольких различных продуктов окисления изотрибутилена с бо́льшим или меньшим количеством углеводорода и [имеет] особый довольно характерный запах, отзывающийся несколько мятой. Смесь эта имеет обыкновенно более или менее желтоватый цвет, исчезающий со временем при сохранении. После промывки щелочью и водой и после высушивания хлористым кальцием, маслообразная смесь подвергаема была многочисленным повторенным дробным перегонкам и разделена таким образом на несколько порций. Выделить перегонками совершенно чистые химические индивидуумы не было возможности: для этого нужно было бы иметь не десятки граммов, а целые килограммы нейтральных продуктов окисления; такое выделение и более подробное изучение не представляло притом и особенного интереса по отношению к моей задаче, — определению строения изотрибутилена, которое достигнуто было мной и помимо более подробного изучения нейтральных продуктов окисления. Я ограничился поэтому определением элементарного состава и некоторых свойств разных порций перегона с различными температурами кипения. Смесь нейтральных маслообразных продуктов окисления уже начинает кипеть несколько выше 100° и потом температура постепенно, то более, то менее быстро, возвышается до 220° и даже несколько дальше. Около 120°—140° и 200°—210°, а особенно около 170°—185°, термометр поднимается медленнее, чем в остальное время перегонки. После весьма многих перегонок, собраны были отдельно порции: 1) от 125° до 130°, 2) от 206° до 212°, 3) от 212° до 217° и 4) от 215° до 225° * и сделано по два сожигания (*а* и *б*) каждой из них. Что касается порции, промежуточной между 1-ю и 2-ю, то, считая ее содержащей главным образом изотрибутилен, я оставил ее в стороне.

* Все температуры без поправок. При перегонке употреблялся термометр Цинке со скалой, начинавшейся около 90°.

Вот результаты анализов:

1,а)	0.2124 гр.	вещества	дали	0.5650 гр.	CO_2	и	0.2360 гр.	воды.
1,б)	0.2708 гр.	»	»	0.7228 гр.	»	»	0.3063 гр.	»
2,а)	0.3618 гр.	»	»	0.9955 гр.	»	»	0.3901 гр.	»
2,б)	0.3048 гр.	»	»	0.8398 гр.	»	»	0.3280 гр.	»
3,а)	0.2971 гр.	»	»	0.8020 гр.	»	»	0.3075 гр.	»
3,б)	0.2329 гр.	»	»	0.6308 гр.	»	»	0.2421 гр.	»
4,а)	0.3610 гр.	»	»	0.9406 гр.	»	»	0.3780 гр.	»
4,б)	0.2405 гр.	»	»	0.6294 гр.	»	»	0.2459 гр.	»

В процентах:

	1,а	1,б	2,а	2,б	3,а	3,б	4,а	4,б
C =	72.55	72.78	75.04	75.13	73.61	73.85	71.05	71.35
H =	12.33	12.55	11.96	11.94	11.47	11.55	11,63	11.35

Из этих чисел видно, что здесь имеются кислородные соединения, смешанные, вероятно, в средних порциях (2 и 3) с углеводородом. Высшая порция (215°—235°) содержит несомненно вещество с 2-мя паями кислорода в составе (быть может, $C_{11}H_{20}O_2$); то же двукислородное вещество, вероятно, находится и в порции 3-й, смешанное с некоторым количеством углеводорода, так как, судя по точке кипения, нельзя допустить, чтобы 3-я порция заключала однокислородное соединение с C_7 в частице, к которому несколько подходят результаты анализа.

Заключения эти вытекают из сравнения приведенных цифр опыта с теоретическими данными; а именно теория требует:

Для

	$C_6H_{12}O$	$C_7H_{14}O$	$C_9H_{18}O$	$C_{12}H_{24}O$	$C_{11}H_{22}O_2$	$C_{11}H_{20}O_2$	$C_{12}H_{22}O_2$
C =	72.00	73.68	76.56	78.26	70.96	71.73	72.72
H =	12.00	12.28	12.67	13.04	11.82	10.87	11.11

Для того, чтобы еще познакомиться с составом нейтральных маслообразных продуктов, происходящих при окислении изотрибутилена хромовой смесью, приготовлено было новое количество продуктов окисления и все последовательные различные порции, полученные дробной перегонкой, подверг-

нуты были анализу, а именно: 1) порция от 130° до 150°*, 2) от 150° до 175°, 3) от 175° до 180°, 4) от 180° до 190°, 5) от 190° до 200°, 6) от 200° до 210° и 7) остаток от перегонок, кипящий выше 210°.

При сожигании получены следующие числа для последовательных 7 порций (из них для 3-й сделано 2 сожигания *а* и *б*):

1)	0.1843 гр.	вещ. дали	0.5263 гр.	CO_2	и	0.2282 гр.	H_2O
2)	0.3348 гр.	» »	0.9635 гр.	»	»	0.4104 гр.	»
3,а)	0.3434 гр.	» »	1.0256 гр.	»	»	0.4302 гр.	»
3,б)	0.2618 гр.	» »	0.7846 гр.	»	»	0.3273 гр.	»
4)	0.2625 гр.	» »	0.7606 гр.	»	»	0.3204 гр.	»
5)	0.3026 гр.	» »	0.8546 гр.	»	»	0.3469 гр.	»
6)	0.2991 гр.	» »	0.8192 гр.	»	»	0.3234 гр.	»
7)	0.2864 гр.	» »	0.7709 гр.	»	»	0.2963 гр.	»

В процентах:

	1	2	3,а	3,б	4	5	6	7
C =	77.85	78.46	81.45	81.70	79.01	76.99	74.68	74.09
H =	13.72	13.56	13.92	13.87	13.52	12.72	12.00	11.48

Цифры эти вообще аналогичны с прежними и подтверждают заключения, высказанные выше, но только здесь отсутствовали продукты большей летучести — вероятно потому, что окисление ведено было более энергично. Порция 3-я, отвечающая близко, по точке кипения, изотрибутилену, очевидно и заключала его в смеси с кислородным продуктом; немного углеводорода содержалось, конечно, и в порции 4-й; что же касается до двух или трех последних порций, то, принимая во внимание, рядом с результатами анализа, их высокую температуру кипения, приходится думать, что здесь опять присутствовала двукислородная частица.

Чтобы получить в более чистом виде изотрибутилен, находившийся в порции, кипящей от 175° до 180°, она была кипячена несколько часов с металлическим натрием. При отгонке жидкость собрана 2-мя порциями (160°—176° и 176°—178°) и снова анализирована. Содержание углерода и водорода в

* Порции, более летучей, выделить не удалось.

жидкости действительно возвысилось (порция 160°—176° дала $C = 82.54\%$, $H = 14.10\%$; порция 176°—178° дала $C = 82.12\%$, $H = 14.00\%$), но весь кислород еще не был удален (C_nH_{2n} требует $C = 85.72\%$, $H = 14.28$).

Соединение с высокой точкой кипения, содержащее два пая кислорода в своей частице, могло быть сложным эфиром. Чтобы испытать его в смысле такого предположения, порции 5-я и 6-я (от 190° до 210°), смешанные вместе, были подвергнуты продолжительное время нагреванию при 100° с алкогольным раствором едкого кали. После выделения водой, промывки и высушивания, продукт был опять разделен перегонкой на две части: 1) от 190° до 210° и 2) 210—225°, и обе части подвергнуты анализу. Несмотря на некоторое изменение точки кипения, состав вещества оказался неизмененным:

1) 0.2898 гр. вещ. дали 0.8153 гр. CO_2 и 0.3399 гр. H_2O
2) 0.3784 гр. » » 1.0276 гр. » » 0.4273 гр »

В процентах:

	1	2
C =	76.70	74.05
H =	13.01	12.52

Из щелочной жидкости могли, правда, быть выделены следы летучих кислот, но они были ничтожны и могли, конечно, произойти вследствие окисляющего и разрушающего действия щелочи.

Что касается других свойств нейтральных маслообразных продуктов окисления, то замечу еще следующие из них: масла эти остаются жидкими при температуре около —20°; пятихлористый фосфор действует на них довольно трудно — только при нагревании; аммиакальный раствор азотнокислого серебра, при кипячении, не восстановляется ими. Металлический натрий при нагревании действует на них, производя густые вещества, принимающие в прикосновении с воздухом красно-бурый цвет, притом это действие сильнее с низшими по точке кипения и с высшими порциями, т. е. с веществами, содержащими более

кислорода, и слабее — с средними порциями, в которых содержится углеводород.

Нейтральные, кислород содержащие масла являются таким образом всего скорее различными веществами кетонного характера, для которых упомянутое отношение к натрию довольно характерно.

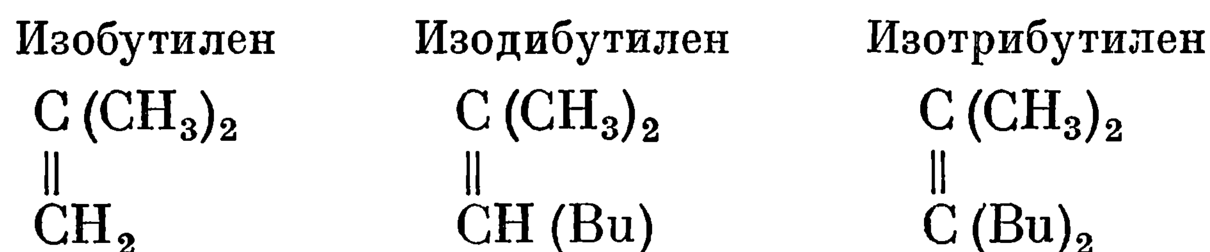
И так, при окислении изотрибутилена хромовой смесью получаются (кроме углекислоты — продукта разрушения) три кислоты: уксусная, триметилуксусная и твердая жирная кислота, одна из ундециловых, названная мной метилдибутилуксусной кислотой. Кроме того получаются: ацетон и другие кислородные средние продукты, имеющие, повидимому, тоже кетонный характер. Имеющиеся на лицо и относящиеся к этим последним данные не разъясняют вопроса о химическом строении изотрибутилена, но образующиеся кислоты могут, напротив, по моему мнению, с достаточной вероятностью разрешить этот вопрос.

Так как изотрибутилен представляет одно(третично)бутилированный изодибутилен, то образование ацетона, уксусной кислоты и триметилуксусной кислоты,— веществ, происходящих при окислении изодибутилена,— представляется здесь вполне естественным, но получение кислоты $C_{11}H_{22}O_2$ окислением углеводорода $C_{12}H_{24}$ кажется с первого взгляда странным. Так как изодибутилен C_8H_{16} дает при окислении хромовой смесью кислоту $C_8H_{16}O_2$, то, руководясь поверхностными аналогиями, можно бы ожидать, при окислении изотрибутилена, кислоты $C_{12}H_{24}O_2$. Вникая, однако же, ближе в дело, приходится думать, что между превращениями и з о д и б у т и л е н а и превращениями и з о т р и б у т и л е н а нельзя ожидать полной аналогии во всех случаях.

Опыты Лермонтовой приводят к положительному заключению, что изотрибутилен есть продукт замещения одного пая водорода в изодибутилене третичным бутилом, но они не

решают вопроса о том, к а к о й именно из паев водорода подвергся замещению.

Опираясь на то сообщение *, что паи водорода, связанные с паями углерода, менее гидрогенизированными, легче поддаются реакциям, можно ожидать, что замещению в изодибутилене подвергнется пай водорода в группе CH, подобно тому как в изобутилене, при образовании изодибутилена, тоже замещается водород наименее гидрогенизированной группы CH_2. Таким образом будем иметь:



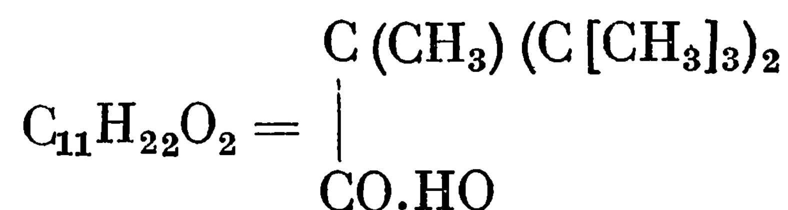
где $Bu = C(CH_3)_3$.

С этой точки зрения изотрибутилен является четырехзамещенным этиленом — н е с и м м е т р и ч н ы м д и м е т и л д и б у т и л э т и л е н о м (где бутил — третичный), аналогом гексилена (т е т р а м е т и л э т и л е н а), соответствующего пинакону и легко превращаемого, как показал Павлов, в этот двуатомный алкоголь. Мы знаем, что под слабым влиянием кислоты пинаконный метил весьма легко перемещается от одного пая угля к другому, и тогда получается уже производное, заключающее третичный бутил (пинаколин), где к одному из паев угля примыкают три метильные группы. Механизм этой перегруппировки остается пока еще невыясненным, но факт констатирован с полной достоверностью, и весьма естественно допустить, что эта особенность четырехзамещенной этиленной группы может проявляться не только в алкоголе, где она представляет радикал, но и в самом углеводороде, во время его окисления в к и с л о й жидкости. Если такую перегруппировку принять для изотрибутилена, то из него, чрез перемещение метила, может получиться, при первой степени окисления,

* Смотри мою статью об изодибутилене.

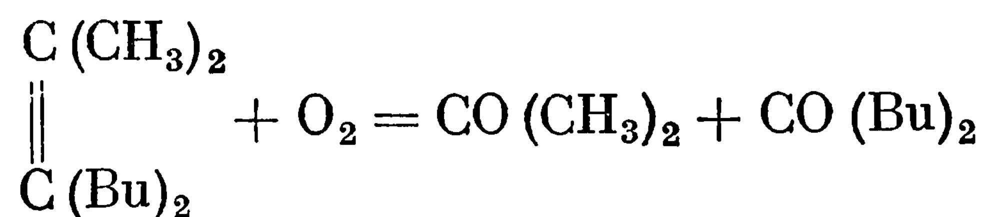
особый пинаколин $CH_3—CO—C(CH_3)(Bu)_2$, а из него далее должна произойти

Метил-ди(третично)бутилуксусная кислота



$$C_{11}H_{22}O_2 = \begin{array}{l} C(CH_3)(C[CH_3]_3)_2 \\ | \\ CO.HO \end{array}$$

Пинаколин $C_{12}H_{24}O$ быть может и находится между нейтральными продуктами окисления, но быть может, также, что перегруппировка имеет место в момент распадения частицы изотрибутилена, без предварительного образования упомянутого пинаколина. В то же время часть углеводорода может подвергаться окислению без перегруппировки, и тогда между продуктами, естественно, могут появиться ацетон, с продуктом своего дальнейшего окисления, уксусной кислотой, и триметилуксусная кислота, являющаяся продуктом окисления, так сказать, другой половины частицы. В самом деле, распадаясь по месту двойной связи, несимметричный диметилдибутилэтилен должен бы дать кетоны C_3H_6O и $C_9H_{18}O$



$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2 \\ \| \\ C(Bu)_2 \end{array} + O_2 = CO(CH_3)_2 + CO(Bu)_2$$

Последний кетон пока еще неизвестен, и неизвестно, находился ли он между нейтральными продуктами окисления изотрибутилена, но понятно, что окисление его, а также и окисление группы $C(Bu)_2$ — если оно идет прямо дальше без образования кетона — должно вести к получению триметилуксусной кислоты.

Если приведенное объяснение образования кислоты $C_{11}H_{22}O_2$ из $C_{12}H_{24}$ справедливо, то следует ожидать: 1) что при измененных условиях,— а именно, не в кислой жидкости — изотрибутилен может окисляться и не производить этой твердой жирной кислоты; 2) что другие четырехзамещенные

этилены, при окислении в кислой жидкости, тоже дают соответствующие кислоты, содержащие одним паем угля менее, чем окисляемый углеводород, и заключающие третичный алкогольный радикал в составе. То и другое подтверждается вполне опытом, оправдывая вышеприведенное объяснение.

Пятипроцентный раствор марганцовокислого калия при обыкновенной температуре действует на изотрибутилен довольно трудно и медленно, реакция требует нескольких дней; при нагревании она совершается быстрее, в течение нескольких часов. Когда вся марганцовая соль разрушилась, жидкость перегоняют, но разница в результатах незаметна. При отгонке получается нейтральный дестиллат, состоящий из воды и маслообразной жидкости, по наружности сходный с соответствующим продуктом, получаемым при посредстве хромовой смеси. Масло это состоит главным образом из неизмененного изотрибутилена, к которому примешано, повидимому, малое количество какого-то кислородного соединения. Ацетона в водной жидкости незаметно, вероятно, потому, что он сам сполна изменяется сильным окислителем. Жидкость, остающаяся в колбе и профильтрованная по прибавлении к ней предварительно некоторого количества щелочи, вполне бесцветна. При выпаривании ее досуха, вытягивании остатка спиртом и новом выпаривании, получается соляная масса, представляющая смесь значительного количества уксуснокислой и триметилуксусной соли. Выделенная серной кислотой маслообразная кислота после одной перегонки представляет триметилуксусную кислоту, настолько чистую, что она способна быть твердой при 0°. Твердой жирной кислоты между продуктами окисления изотрибутилена марганцовокислым калием не находится вовсе, будет ли окисление совершаться при нагревании до кипения или оканчивается оно вполне при обыкновенной температуре *.

* Убедившись в том, что результаты окисления изотрибутилена различны, смотря по натуре окислителя, интересно было узнать, дает ли изодибутилен, под влиянием марганцовокислого калия, другие продукты, чем под влиянием хромовой смеси. Опыт, сделанный мной, показал, что

Хромовая смесь такая же, как употреблялась для окисления изотрибутилена, и заключающая поровну воды и серной кислоты, действует на тетраметилэтилен (гексилен Павлова, которому я и обязан небольшим количеством вещества, послужившего для моих опытов) легче, нежели на изотрибутилен. Смесь чрез несколько дней совершенно позеленела, и, при отгонке ее, получился дестиллат, заключающий весьма много ацетона и уксусной кислоты, но содержащий вместе и малое количество триметилуксусной кислоты. Подвергая дестиллат обыкновенной обработке, той же самой, о которой говорено выше, и немного отгоняя пересыщенный серной кислотой раствор солей, получено было немного маслообразной кислоты, которую,

---

есть действительно различие в продуктах, но различие это совсем не той категории, какое найдено для изотрибутилена, при употреблении различных окислителей. Пятипроцентный раствор марганцовокислого калия, при обыкновенной температуре, действует на изодибутилен исподволь, причем однако реакция идет несколько легче, чем с изотрибутиленом. Чрез несколько дней смесь была некоторое время нагреваема при 100° и потом подвергнута отгонке. Вместе с водным нейтральным перегоном получилось немного масла, состоявшего главным образом из неизмененного углеводорода; к нему было однако примешано немного нового вещества с высокой точкой кипения: при перегонке масла, его остаток закристаллизовался при обыкновенной температуре, образовавши длинные призматические иглы, покрывшие поверхность стекла; наружный вид этого вещества сильно напоминает пентаметилэтол, на который тело походит несколько и по своему камфарному запаху. Кислоты, происшедшие при этом окислении, были выделены слабой кислотой из отделенного от окислов марганца фильтрованием и выпаренного бесцветного раствора, причем всплыл маслообразный слой. Уксусная кислота, без сомнения, тоже была тут, но я не стал искать ее. Отделивши масло и подвергнув перегонке с водой, я получил некоторое количество триметилуксусной кислоты, легко признанной по ее свойствам, но значительное количество кислоты осталось при этом в перегонном снаряде и было извлечено эфиром. Испарившись, эфир оставил особую кристаллическую кислоту, растворимую в воде, особенно при нагревании. Кислота эта из водного раствора хорошо кристаллизуется в белых маленьких шелковистых иголках, соединенных пучками; она не обесцвечивает бромной воды, и представляет, стало быть, предельное соединение; ее кислые свойства довольно энергичны; она сильно

по запаху и образованию характерной кислой свинцовой соли, легко было узнать как триметилуксусную. При употреблении для окисления тетраметилена хромовой смеси, менее концентрированной, в которой воды было в полтора раза более против серной кислоты, получилось также много ацетона и уксусной кислоты, а триметилуксусной кислоты не было или почти не было. Напротив, при окислении хромовой смесью, к которой было прибавлено приблизительно еще столько же серной кислоты, сколько в ней уже заключалось ее,— окисление пошло быстрее, и триметилуксусной кислоты произошло заметно больше, так что удалось констатировать ее застывшей в холоде; ацетон и уксусная кислота преобладали впрочем и в этом случае.

окрашивает лакмусовую бумажку и разлагает углекислые соли; серебряная соль кислоты, повидимому, неспособна кристаллизоваться; она довольно легко растворима в воде, одинаково как в холодной, так и в кипящей; известковая соль кристаллизуется. По всем этим признакам уже можно думать, что кислота эта заключает более двух паев кислорода в частице и содержит или гидроксил, или окисленный уголь, кроме находящегося в карбоксильных группах. Сожигание ее серебряной соли, не вполне чистой, приготовленной выпариванием досуха раствора, полученного при насыщении кислоты окисью серебра, действительно показало, что в ней заключается по всей вероятности и то, и другое.

0.2193 гр. вещества дали 0.2714 гр. углекисл., 0.1156 гр. воды и оставили 0.0859 гр. серебра.

В процентах числа эти отвечают приблизительно формуле $C_8H_{13}AgO_2$

	Опыты	Теория
C =	33.75	34.16
H =	5.83	4.63
Ag =	39.17	38.43

Результаты окисления изодибутилена марганцовокислым калием, очевидно, настолько интересны, что реакция эта должна быть предметом отдельного изучения [2].

Сделана была также проба окисления пинаколина тем же окислителем. Опыт произведен Д. П. Павловым и дал в результате значительное количество почти чистой триметилуксусной кислоты. Таким образом, результат окисления пинаколина остается одинаков, употребляется ли хромовая смесь или марганцовокислый калий.

Известно, что Павлов, окисляя тетраметилэтилен весьма осторожно и медленно при обыкновенной температуре хромовым ангидридом, получил почти один ацетон, и это вполне согласно с моими наблюдениями. При слабом окислении и в отсутствии сильной минеральной кислоты, перегруппировки и не должно происходить. Судя по большому количеству получавшихся постоянно ацетона и уксусной кислоты, перегруппировка в тетраметилэтилене, повидимому, идет при окислении несравненно труднее, чем в изотрибутилене, дающем твердую жирную кислоту как главный продукт [3]. Но и для изотрибутилена мною также замечено ясно, что при окислении более концентрированной смесью твердой кислоты происходит больше. Употребивши избыток серной кислоты, я сильно увеличил выход твердой кислоты, а именно из 10 гр. изотрибутилена, окисленных смесью 20 гр. двухромокислого калия, 40 гр. воды и 60 гр. серной кислоты, получилось твердой жирной кислоты в сыром виде около 6 гр. Нейтрального масла получилось только около 2 гр., и, вероятно, это количество может быть еще уменьшено, а выход кислоты увеличен, если брать окисляющей смеси относительно несколько больше, а именно так, чтобы приходилось 5 ч. двухромокислого калия на 1 ч. углеводорода. Такое окисление может служить хорошим и легким способом приготовления метилдибутилуксусной кислоты. При описанном опыте окисления с избытком серной кислоты и ход реакции был гораздо быстрее; оставленная при обыкновенной температуре смесь в 2-е суток совершенно позеленела.

На основании всего изложенного можно считать вопрос о химическом строении изотрибутилена выясненным, а по его химическому строению, так же как и по опытам Ю. В. Лермонтовой, можно положительно заключить, что процесс конденсации изобутилена в изотрибутилен сводится к гидратации и дегидратации, т. е., несмотря на наружное различие в ходе реакции, процесс аналогичен с превращением изобутилена в изодибутилен. Но за то, по своей натуре, изотрибутилен значительно разнится от изодибутилена, подобно тому, как

этот разнится от изобутилена,— все они замещенные этилены, но *степень замещения* различна:

Этилен	Изобутилен	Изодибутилен	Изотрибутилен
CH_2	$C(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2$
‖	‖	‖	‖
CH_2	CH_2	$CH(Bu)$	$C(Bu)_2$

Особенностями, свойственными сполна замещенному этилену, объясняется, почему ход окисления изотрибутилена хромовой смесью совсем не аналогичен окислению изодибутилена тем же реагентом [4].

Обстоятельство это способно бросить некоторый свет на процесс окисления диамилена. В известных случаях и здесь аналогии с изодибутиленом может не оказаться потому, что диамилен представляет быть может тоже *четырех*замещенный этилен, так как он образуется из амилена, представляющего *трех*замещенный этилен (триметилэтилена):

Амилен	Диамилен
$C(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2$
‖	‖
$CH(CH_3)$	$C(CH_3)(Am)$

где $Am = C(CH_3)_2(C_2H_5)$.

Далее, если диамилен имеет в самом деле такое строение, то можно ожидать, что образование триамилена из него или,— что все равно,— из самого амилена (триметилэтилена) едва ли возможно, или, по крайней мере, идет трудно, так как в диамилене уже нет этиленного водорода, на замещении которого основывается процесс полимеризации. Такая догадка повидимому оправдывается на деле: несколько опытов, сделанных по сие время Д. П. Павловым, с целью получения триамилена из триметилэтилена, не привели к положительному результату. Не невероятно, что все углеводороды этиленного ряда, пред-

ставляющие четырехзамещенный этилен, не будут,— или будут трудно полимеризоваться под влиянием серной кислоты. Что же касается до триамилена, известного ныне, то мы знаем теперь, что химики, получавшие его, несомненно имели дело со смесями разных видоизменений амилена, и образование триамилена могло происходить у них на счет тех амиленов, которые представляют одно- или двузамещенный этилен.

17 апреля 1879 г. С.-Петербург.

29

СОВРЕМЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

(Чтение А. М. Бутлерова в общем собрании Физико-химического общества 17 апреля 1879 года)

Журнал Русского физико-химического общества, 1879, *11*, 289—311

Мм. Гг. Предметом нашей беседы я избрал современное значение учения о химическом строении. Поводом к такому избранию послужило главным образом то обстоятельство, что учение это,—хотя оно и может быть названо преобладающим ныне,—возбуждает иногда споры, вызывает возражения, и для неспециалистов химии трудно тогда видеть, на чьей стороне правда, в какой степени учение о химическом строении действительно нужно для науки, какие его заслуги и насколько оно помогает развитию химических знаний [1]. Выбрав этот предмет, я отчасти имею в виду и защиту самого учения пред вами. В самом деле, если правы те, которые полагают, что учение о химическом строении, почти исключительно господствовавшее в течение последних 20 лет, есть нечто такое, без чего химия могла бы обойтись,— если справедливо, что достаточно было прежних, до того еще существовавших в химии теоретических воззрений, то это значило бы, что наука наша в течение последних десятилетий была почти в застое. Я надеюсь однакоже показать вам, что учение о химическом строении, по своему качеству, не уступает большинству других химических теорий, которым вообще нельзя еще, конечно, придавать того широкого значения, какое имеют теории физические; учение это развилось таким же законным и естественным путем, как и другие обобщения химии.

Приступая к изложению своего предмета, я должен до некоторой степени извиниться пред химическою частью слушающей меня публики. Дело в том, что мне придется войти в некоторые подробности элементарного свойства, которые химикам хорошо известны; но я должен иметь в виду, что здесь присутствуют специалисты не по одной химии. Вместе с тем однакоже, я позволяю себе надеяться, что, быть может, идеи и понятия, более или менее уже усвоенные, более или менее обыкновенные для химика, могут сделаться тем не менее интересными и для него по тому углу зрения, под которым они будут представлены,— по тому освещению, при котором придется взглянуть на известное обобщение. Молодыми химиками многое принимается прямо на веру; и для начинающего не лишнее вкратце узнать, насколько законно развилось то или другое учение, какая у него фактическая, так сказать, необходимая подкладка, из которой с более или менее решительной последовательностью вытекает то или другое суждение. Упомянутая надежда для меня тем позволительнее, что тот промежуток времени, в течение которого я вращаюсь в химическом мире, уже значителен, и я был не раз свидетелем, как трудно подчас развиваются известные обобщения и усвояются известные понятия, делающиеся впоследствии общераспространенными. То, что́ казалось назад тому 15—20 лет неясным, не совсем понятным, трудно-доступным, сделалось ныне ходячим представлением и без дальнейших затруднений воспринимается каждым, даже начинающим. Думаю поэтому, что и разбирая самые элементарные факты, можно сделать иногда некоторые нелишние указания.

Прежде всего мне приходится ответить на вопрос: что такое химическое соединение или, лучше сказать, что происходит, когда два разнородных вещества,— положим два элемента,— соединяются между собою? В прежнее время рассматривали это как притяжение, напр. электрическое. Так делала это электрохимическая теория. Представляли себе, что малейшие частички

рассматриваемых элементов, атомы их, в химическом соединении находятся приложенными один к другому,—как напр. железо приложено к магниту, которым оно притянуто,— и остаются в покое.

Я не могу разделять того убеждения, что понятие о химическом соединении мало ушло вперед со времен электрохимической теории. Напротив, оно изменилось в самых существенных чертах, изменилось, благодаря по преимуществу развитию не самой химии, а механической теории тепла,— развитию понятия об энергии вообще и, в частности, о том необъятном запасе движения, который присущ атомам и который мы можем назвать химической энергиею. Мне нет причины входить здесь в подробности, которые заняли бы много времени. Самый предмет знаком не только химикам, но также — и, быть может, лучше еще — физикам. Мне достаточно только напомнить, что в настоящее время мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат. Мы можем иметь здесь и постоянные изменения в химических частицах, составляющих массу веществ, но все это сводится к известному среднему состоянию самой массы. Словом, вообще мы имеем всегда перед собою состояние известного подвижного равновесия. С этой динамической точки зрения на натуру химического соединения и на химические реакции, мы ясно объясняем такие явления, которые, с прежней точки зрения, были совсем непонятны. Стоит указать, напр., на диссоциацию,—на то, как легко мы теперь объясняем обратные реакции и т. п. Все это нам вполне понятно, как скоро мы усвоим понятие о том, что Пфаундлер удачно назвал «конкуренцией частиц».

Я привожу все это только в общих чертах, чтобы показать, насколько изменилось понятие о сущности химических явле-

ний со времени электрохимической теории. Само собою разумеется, что ближе мы не знаем еще рода движения, составляющего запас химической энергии, но мы не сомневаемся, что это движение атомам присуще, и то, что мы называем процессом химического соединения, есть изменение в состоянии этого движения. Как известно, при химическом соединении обыкновенно изменяется количественно самый запас химической энергии; в большинстве случаев она выделяется в виде тепла или электричества; в некоторых, сравнительно редких, случаях она поглощается; иногда незаметно ни того, ни другого, но тем не менее мы знаем, что с изменением натуры химических частиц состояние внутреннего движения в веществе,— состояние химической энергии,— изменилось. И если мы попробуем отвечать на вопрос, каково это изменение, то в известной общей форме дать этот ответ, мне кажется, возможно. Изменение состоит в том, что из того движения, которое было свойственно атомам частиц, вступивших в химическое взаимнодействие, составилось частию нечто общее, присущее теперь каждой доле нового вещества. Для нас совершенно достаточно будет, если мы остановимся на таком положении, которое, я думаю, оспаривать трудно; а именно: химическое соединение представляет определенную зависимость движения атомов составных частей. Не зная ближе натуру этого движения, мы знаем, однакоже, что химическая энергия одного вещества воздействовала на химическую энергию другого, и отсюда произошел результат, выражающийся в определенном новом общем состоянии движения, устанавливающем определенную взаимную зависимость между атомами составных частей.

Весьма существенно то обстоятельство,— и на него я в особенности должен обратить ваше внимание,— что род этой зависимости и натура веществ, с которыми элемент вошел в соединение,— т. е. от которых он встал в зависимость,— определяют свойства, присущие этому элементу в данном соединении,— условливают те отношения, которые элемент обнаруживает

к разным реагентам. Эти свойства и отношения обыкновенно совершенно отличны от тех, которые принадлежат тому же элементу, когда он находится в отдельном состоянии или в других соединениях. Сопоставим, напр., воду, хлороводородную кислоту и болотный газ. Их общая составная часть, водород, относится к разным реагентам далеко не одинаково. Химик знает, что водород воды и водород соляной кислоты сходнее между собой, чем с водородом углеводорода, болотного газа, но все-таки и тут различие несомненно и резко. Чтобы вытеснить водород из воды, надо употребить какой-нибудь энергичный, напр., щелочный, металл; а для того, чтобы выделить его из хлороводородной кислоты, достаточно цинка или железа, которые на чистую воду почти вовсе не действуют. Тот же самый элемент, водород, когда он находится в болотном газе и в большинстве других углеводородов, не поддается вовсе действию металлов, даже самых энергичных. Если мы возьмем, наоборот, другое вещество, по химическому характеру, так сказать, противоположное металлу, напр. хлор, то, действуя им на воду, при обыкновенных условиях, вовсе не получим реакции, а при содействии солнечного луча вытесним кислород, который является свободным, так что хлор соединится с водородом, т. е. становится на место кислорода. Если же реагировать хлором на болотный газ, то здесь хлор оказывается действующим на водород сравнительно легче; он отнимает его мало по малу, соединяется с ним и при этом сам становится на его место, так что получаются вещества, представляющие болотный газ, в котором бо́льшая или меньшая часть водорода замещена хлором. Спрашивается: чем определяется такое различие содержания одного и того же элементарного вещества в различных соединениях? — Очевидно — натурой элемента, с которым это вещество является связанным,— натурою той зависимости, которая существует между составными частями данного соединения. Так как мы можем удостовериться опытом, что оба атома водорода в воде содержатся одинаково и четыре атома водорода в болотном газе также одинаковы, то остается сделать один

шаг, чтобы сказать, что оба атома водорода в воде находятся в одинаковой зависимости от кислорода и четыре атома водорода в болотном газе тоже в одинаковой зависимости от угля.

Обратимся еще к другим соединениям. Я выберу здесь, по преимуществу, вещества углеродистые, так как все дело выражается в них проще, яснее и легче. Мы знаем, что для удовлетворения стремления к соединению, для насыщения, одного атома водорода нужно один атом хлора: атомы хлора и водорода химически равнозначащи, эквивалентны. Эквивалентность эта выражается и в той постепенной замене водорода хлором, атом за атом, в болотном газе, о котором мы говорили, и в существовании соединения четырех атомов хлора с одним атомом углерода,— соединения, которое соответствует болотному газу,— повторяет, так сказать, тот же самый тип. В этом соединении четыре атома хлора насыщают один атом угля и являются в зависимости от него, или, как выражаются обыкновенно, соединены с ним, точно так же, как это бывает с четырьмя атомами водорода в болотном газе. Между обоими этими веществами, болотным газом и четыреххлористым углеродом, мы имеем ряд промежуточных веществ, в которых, кроме атома угля, находятся и водород и хлор в большем или меньшем количестве, но так что во всех этих веществах количество атомов водорода и хлора, взятых вместе, равняется четырем:

CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
болотный газ (метан)	хлористый метил	хлористый метилен	хлороформ	четыреххлористый углерод

Ясно, что, рассматривая в первом из этих тел каждый атом водорода как находящийся в химической зависимости от атома угля, т. е. как соединенный с углем, и приняв то же самое для атомов хлора в четыреххлористом углероде, мы должны допустить, что в промежуточных веществах с атомом угля соединены, с одной стороны, атомы водорода, а с другой — атомы хлора. Мы принуждены таким образом придти к рассматриванию порядка химической связи, существующей между

атомами в частице, а это и есть химическое строение вещества. Заметим еще, что в указанных промежуточных соединениях углерод является действующим, одной частью своей химической деятельности, на один элемент, а другою — на другой, и удерживающим, в силу этого действия, оба элемента соединенными в частице.

Если таким образом мы смотрим на отношение к углю водорода и хлора, то как надобно рассматривать те случаи, где в углеродистом соединении присутствуют элементы, химическое значение атома которых больше, чем значение водорода и хлора? Ответ на это не труден. Возьмем, напр., соединения, заключающие кислород. Припомним, что для насыщения одного атома кислорода нужно два атома водорода; другими словами, химическое значение атома кислорода вдвое более, нежели значение атома водорода,— кислород двуэквивалентен по отношению к водороду. Если так, то для насыщения атома углерода понадобится кислородных атомов вдвое менее, чем атомов водорода, т. е. углеродный атом будет насыщен, если соединится с двумя атомами кислорода. Известно, что такое насыщенное соединение и есть углекислота. Известно также соединение, которое содержит на половину менее кислорода; это окись углерода, которая, как говорится, есть тело ненасыщенное, непредельное; она способна присоединить к себе напр. два атома хлора, и в результате такого присоединения получается хлорокись углерода или фосген, где атом угля является насыщенным на половину кислородом, на половину хлором. Соединение это будет промежуточным между углекислотой и четыреххлористым углеродом:



$$CO_2 \qquad COCl_2 \qquad CCl_4.$$

Рассуждая о фосгене так же, как мы делали это выше по отношению к водородистым и хлористым соединениям углерода, мы приходим к заключению, что в хлорокиси углерода атом угля присоединил к себе, с одной стороны, атом кисло-

рода, с другой — два атома хлора, насыщаясь на половину одним и на половину другим из этих двух элементов.

Прежде чем идти далее, не мешает спросить, всегда ли для атомов всех элементарных веществ мы можем судить о распределении химической зависимости в частице с такой определенностью, как в приведенных случаях, для углерода? — Я отвечу на это: нет. Углерод дает почти исключительно соединения одного типа, одной определенной степени насыщения, он является почти всегда четырехатомным, т. е. связывает 4 атома одноатомных элементов, каковы водород, хлор и пр., два атома двуатомных элементов, как напр. кислород и т. п. Между тем, насыщаемость или атомность других элементов не всегда столь постоянна; многоатомные элементы дают обыкновенно соединения различных типов, различных степеней насыщения. Но для того, чтобы судить о химическом строении частиц, мы вовсе и не нуждаемся в постоянной насыщаемости атомов; для нас важно только знать атомность элемента в данном случае, т. е. каким запасом химического влияния действует известный атом в данной химической частице. Совершенно напрасно с учением о химическом строении соединяют понятие о постоянной атомности элементов [2]. Если насыщение элементарного атома будет в одном случае достигать одной, а в другом другой степени, то от этого ничуть не уменьшится необходимость говорить в обоих случаях о химическом строении частицы. Впрочем, что касается углерода, то здесь в огромном большинстве случаев вопрос о величине насыщаемости не подлежит сомнению, и основное положение, к которому мы приходим, состоит в том, что во всех частицах, заключающих кроме угля одни одноатомные элементы, эти последние все соединены или связаны непосредственно с углем.

Здесь является довольно важный вопрос, на котором часто основывают упреки учению о химическом строении. Упреки эти едва ли основательны потому, что, делая их, приписывают этому учению то, чего оно не заключает.

Если водород и хлор,— положим, по два атома каждого,—

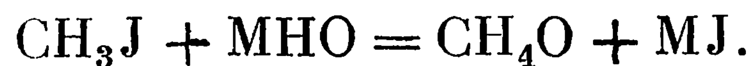
связаны с атомом угля, то из этого действительно следует, что они здесь не зависят один от другого в той степени, как от угля, между ними нет т о й зависимости, т о й связи, какая существует в частице соляной кислоты; как хлор, так и водород зависят здесь от угля п р и б л и з и т е л ь н о так же, как в частице CH_4 и в частице CCl_4. Но следует ли из этого, что в соединении CH_2Cl_2 между водородом и хлором нет н и к а к о й зависимости? Я отвечаю на это решительным отрицанием. Напротив, известная зависимость, хотя несравненно менее тесная, чем в хлороводороде,— зависимость другой категории,— между ними несомненно существует. Стоит, напр., принять во внимание то обстоятельство, что, замещая в соединении известный элемент другим элементом, мы заставляем поместиться другое количество вещества в том же самом, прежнем пространстве. Понятно, что это изменение массы вещества, напр. ее увеличение при замещении двух атомов водорода двумя атомами хлора в болотном газе, не может пройти без всякого влияния на остающиеся два атома водорода. Да и чисто химические факты указывают на существование такой зависимости. Если мы имеем напр. соединение угля с одним хлором, то из него обыкновенными реагентами, напр. растворами серебряных солей, хлор не осаждается тотчас. Подобным же образом содержится в большинстве случаев и хлор тех веществ, где, кроме него, к углю присоединен еще только водород. Но насытьте кислородом часть сродства того атома угля, который связывает хлор,— и получится вещество, энергично и быстро реагирующее с растворами серебряных солей. Очевидно, что характер находящегося в частице хлора изменился под влиянием кислорода, хотя этот последний и не соединился с хлором непосредственно. И так, совершенно неосновательно упрекают учение о химическом строении в том, что оно, рассматривая порядок связи между элементарными атомами в частице, ведет к игнорированию взаимного влияния тех атомов, которые между собою, — как выражаются обыкновенно — непосредственно не соединены.

Если мы сделаем теперь дальнейший шаг, то необходимость обсуждать распределение химической связи в частицах, т. е. их химическое строение, сделается — я надеюсь — еще более явственною. Мы знаем, напр., соединение состава CH_4O. Оно может представиться, с первого взгляда, как бы опровергающим четырехатомность углеродного атома; можно подумать, что углерод является здесь с бóльшим запасом химической деятельности, чем напр. в болотном газе; так как в частице удерживается не только 4 атома водорода, но еще и атом кислорода. Таков однакоже результат лишь поверхностного взгляда, не принимающего во внимание ни способов образования, ни химического отношения вещества.

Рассмотрим ближе, каким образом вещество CH_4O, так называемый **метиловый** или **древесный спирт**, может образоваться и каковы его свойства? Вещество это нельзя получить простым и прямым фиксированием атома кислорода на болотный газ. Окись углерода, напр., прямо присоединяет к себе кислород и переходит в углекислоту; она присоединяет к себе также,— как мы это видели — хлор, а болотный газ лишен подобной способности: как бы мы ни действовали на него кислородом или окисляющими реагентами, присоединения кислорода не происходит, и только окольным путем удается дойти до получения метильного спирта, т. е. достигнуть этого присоединения.

Вот этот путь. В болотном газе можно заменить один атом водорода хлором, и также, при известных условиях,— иодом, аналогом хлора. Таким образом мы получаем так называемый иодистый метил CH_3J, совершенно отвечающий хлористому метилу. Это будет, значит, вещество, где атом угля присоединил к себе 3 атома водорода и один атом иода. Если мы возьмем, с другой стороны, воду H_2O и в ней заместим половину водорода таким металлом, атом которого по химическому значению равен атому водорода, то будем иметь частицу, где атом кислорода присоединил к себе атом водорода и атом металла. Если теперь это последнее соединение действует на иодистый

метил, то может произойти двойное разложение, состоящее в том, что образуется, с одной стороны, иодистый металл, а с другой — остатки (CH_3) и (HO) соединяются между собою:

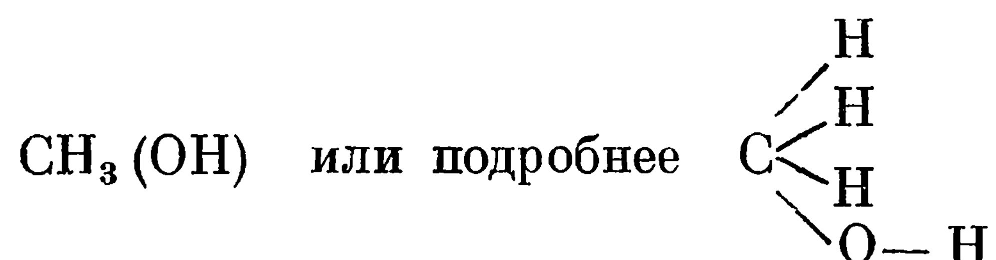


$$CH_3J + MHO = CH_4O + MJ.$$

Я должен здесь сделать оговорку: в таком простом и прямом виде, как я изобразил ее здесь, реакция на самом деле не была еще произведена; известны, однакоже, превращения, которые ведут к цели, к получению метильного спирта, менее прямо, но смысл которых тот же самый, и окончательный результат состоит именно в соединении между собою групп (CH_3) и (HO).

Рассмотрим теперь ближе такой ход образования метильного спирта. Как водород, так и иод находились в иодистом метиле в той зависимости от атома угля, которая представляет химическую связь между ними. Если удаляется из иодистого метила атом иода, то, очевидно, та часть химической деятельности четырехатомного углерода, которая связывала иод, является свободной, т. е. способной нейтрализовать такое количество химической деятельности другого какого-либо атома, которое отвечает по своему значению атому водорода, хлора или иода. С другой стороны, в производном воды, полученном через замещение водорода металлом, атом кислорода является насыщенным, с одной стороны, водородом, с другой — металлом, и если металл будет выделен, то атом водорода останется в зависимости от кислорода, который тогда окажется насыщенным только на половину, получая возможность действовать другой половиной своего сродства. Итак, случай соединения групп (CH_3) и (HO), о котором идет речь, представляет в сущности результат взаимнодействия атома угля, четвертой частью своего сродства, и атома кислорода, половиной своего сродства. Это сродство, связывающее теперь уголь с кислородом, есть именно та часть химической деятельности обоих атомов, которая освободилась вследствие выделения металла и иода, соединившихся между собою. Естественно и непринужденно выте-

кает отсюда представление, что в частице метильного спирта три пая водорода связаны прямо с углем, т. е. остались почти в той же самой зависимости от него, в какой они были в болотном газе,— что затем, далее, связан с углем атом кислорода одной половиной своего сродства, а другая половина кислородного сродства служит для непосредственной связи кислородного атома с атомом водорода. Группа (НО), т. е. кислород, на половину насыщенный водородом — так называемый водный остаток или гидроксил — очевидно, имеет химическое значение, равное атому водорода или атому иода, и мы можем сказать, что метильный спирт есть болотный газ, в котором один атом водорода замещен водным остатком. Изображая сказанное формулами, будем иметь



Принцип четырехатомности угля остается таким образом нисколько не нарушенным; напротив, мы видим здесь даже подтверждение этого принципа.

Если изложенное представление верно, то из него уже a priori вытекают некоторые выводы, и если эти выводы согласны с фактами, то это, конечно, значительно возвысит вероятность наших предположений. Выше было уже упомянуто, что химическое содержание элементарного вещества, находящегося в частице, определяется в значительной степени натурою того другого элемента, с которым первый элемент соединен. Я указал напр., что водород, соединенный с углем, водород, соединенный с кислородом, и водород, соединенный с хлором, относится к реагентам совсем неодинаково. Согласно этому и следуя нашему только что развитому представлению о строении метильного спирта,— надо ожидать, что в нем три атома водорода станут обнаруживать химическое содержание, подобное

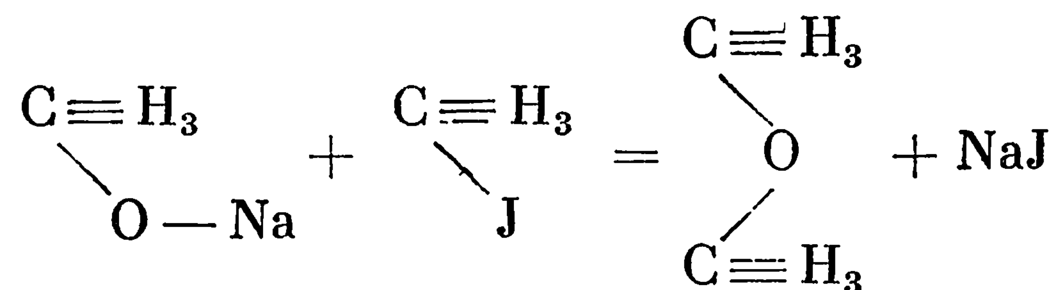
содержанию водорода углеводородов, а один, четвертый атом водорода отнесется к реагентам, подобно водороду воды, потому что он находится почти в той же зависимости от кислорода, как и водород в воде.

Факты подтверждают эти априорические выводы самым явным и блестящим образом. Если действовать на воду металлическим натрием, то происходит, как известно, выделение водорода и образование едкого натра, который есть не что иное, как продукт замещения одного атома водорода в воде натрием. С другой стороны — как было сказано — водород в углеводородах вовсе не подчиняется действию щелочных металлов; металлы эти, для защиты от окисления, даже сохраняют обыкновенно под слоем жидких углеводородов. В самом деле, если действовать на метиловый спирт натрием, то происходит шипение, выделяется водород, как из воды, и, когда реакция окончилась и весь излишний метиловый спирт удален, то в результате оказывается полученным тело состава CH_3NaO. Это — метиловый спирт, в котором ровно одна четвертая часть водорода замещена натрием. Действуйте затем на это соединение далее, сколько хотите, натрием, — остальные три атома водорода замещению не поддадутся. Ясно, что в метиловом спирте водный характер присущ только одному из четырех атомов водорода, что́ и отвечает вполне развитому нами выше представлению.

Пойдем далее.— Хлористые соединения фосфора, обыкновенно не действующие на углеводороды, действуют на воду весьма сильно; результатом этого действия бывает выделение соляной кислоты и образование гидратных степеней окисления фосфора. Мы можем сказать, что здесь из воды уходит водный остаток $H\Theta$ и вместо него встает в соединение с водородом хлор. Будем действовать хлористым соединением фосфора на метильный спирт. Реакция обнаружится тотчас, почти также энергично, как с водой, и в результате получится хлористый метил, т. е. водный остаток заместится хлором. На хлористый метил хлористые соединения фосфора уже далее не действуют.

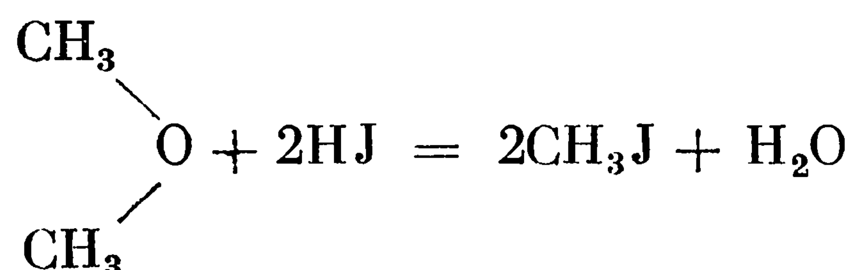
На эту реакцию образования хлористого метила я желал бы особенно обратить ваше внимание. Здесь ушел из частицы атом кислорода и вместе с ним удалился атом водорода. Вместо этих двух атомов встал один атом хлора; одноатомный гидроксил заменяется одноатомным хлором: не вправе ли мы заключить из такого превращения, что водород примыкал в частице только посредством кислорода,— что, уводя кислород из нее, мы необходимо увели и примыкавший к нему водород? Не выражается ли в этом с значительной ясностью то обстоятельство, что из четырех атомов водорода в метильном спирте три соединены непосредственно с углеродом, а четвертый примыкает к нему только посредством кислорода, с которым вместе и удаляется?

Еще резче выражаются подобные отношения, если я обращусь к телам состава C_2H_6O. Такая формула принадлежит между прочим так называемому метиловому эфиру. Эфир этот образуется, напр. если на натровое производное метильного спирта $CH_3(NaO)$, о котором мы говорили, действовать иодистым метилом CH_3J. Вот реакция, которая произойдет:



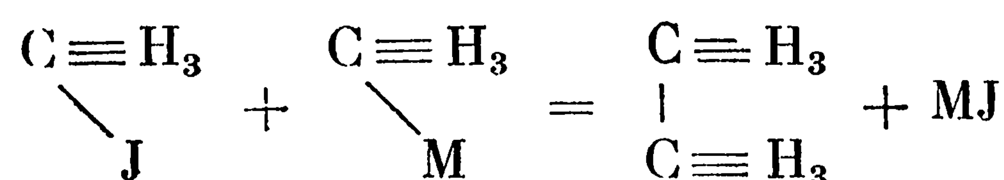
Следуя нашему принципу химического строения, т. е. рассматривая распределение химической связи между атомами, мы должны принять, что в полученной частице метилового эфира две метиловые группы соединены между собою не прямо, а посредством кислорода. На такое именно строение указывает самый ход образования вещества. Если это представление верно, то удалите связь, т. е. кислород, и тогда должно произойти распадение частицы: две метиловые группы должны явиться каждая отдельно. Нет ничего легче, как сделать это. Действуйте на метиловый эфир иодистоводородной кислотой; вместо атома кислорода вы введете тогда два атома иода —

и распадение совершится: из одной частицы метилового эфира получится две частицы иодистого метила:

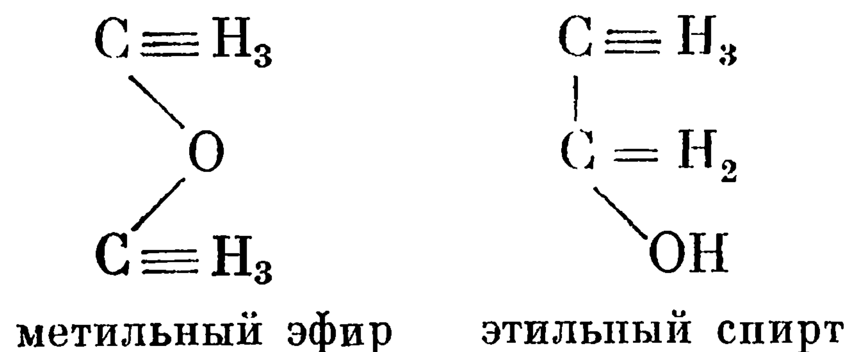


ясно, что связью между двумя метильными группами служил двуатомный кислород, теперь удаленный. Частица, как я выражаюсь, была нецельною частицею.

Можно получить и цельную частицу того же состава, как метиловый эфир, такую, где два атома углерода связаны между собой непосредственно. Это будет этильный спирт, обыкновенный алкоголь. Прежде всего можно соединить между собою две метильных группы и получить углеводород C_2H_6 — этан. Он образуется напр., если иодистым метилом действовать на соединение метила с металлом:



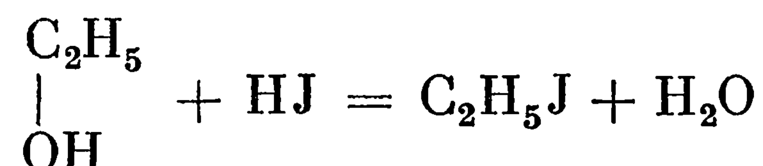
Если затем в частице этана, C_2H_6, вместо атома водорода поставить водный остаток методами, подобными тем, коими получается метильный спирт из болотного газа, то будем иметь спирт этильный — вещество того же состава, как метильный эфир, но совершенно других свойств и другого строения. Это различие строения легко выразить формулами:



метильный эфир этильный спирт

Из этих формул уже можно сделать заключение о химическом содержании вещества. Натрий замещает в этильном спирте

одну шестую часть водорода. Если действовать на этильный спирт иодистоводородной кислотой, то углеродные атомы не разъединятся, как в метиловом эфире, хотя атом кислорода и уходит. Он уводит за собою только атом водорода; вместо водного остатка становится тогда иод, и получится иодистый этил:



$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ OH \end{matrix} + HJ = C_2H_5J + H_2O$$

При действии хлористого фосфора из этильного спирта получается, разумеется, хлористый этил C_2H_5Cl.

Понятие о химическом строении, весьма твердо опирающееся на факты, приводит нас здесь a priori к допущению возможности существования веществ, имеющих совершенно одинаковый состав и одинаковую величину частицы и тем не менее совершенно различных между собою в силу различного химического строения. Это случай так называемой вообще *изомерии* или, в частности, случай *метамерии* [3]. Очевидно, что принцип химического строения, заранее указывающий даже химический характер изомеров, должен считаться вполне объясняющим обыкновенные явления изомерии сложных веществ.

Не буду приводить дальнейших примеров, но не могу не заметить, что те заключения, к которым ведет принцип химического строения, оказываются в тысячах случаев согласными с фактами. Как во всякой теории, и здесь, конечно, есть недостатки, несовершенства,— встречаются факты, которые не отвечают строго понятию о химическом строении. Разумеется, следует желать в особенности размножения таких именно фактов; факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем.

Смею думать, что учение о химическом строении в том виде, как я его представил и как его следует понимать,

оказывается учением, основанным на известном и притом весьма обширном круге фактов, учением, приуроченным к этим фактам, необходимо вытекающим из них. Тем страннее встречать иногда у людей, пользующихся справедливо заслуженным авторитетом,— назову напр. Бертело,— отрицание принципа химического строения. Могу сказать даже: — не только отрицание принципа, а отрицание, или, по крайней мере, игнорирование самых фактов. Принцип химического строения ведет, как мы показали, к априорному допущению существования известных изомеров. Априорные выводы, разумеется, ни для кого не могут считаться обязательными, но когда теория и факты оказываются в полнейшем согласии, то следует, по меньшей мере, принимать во внимание и то и другое. Между тем, мы встретим у Бертело и некоторых других французских химиков случаи, где они говорят о веществе, напр. об известном алкоголе или углеводороде, как будто бы оно только одно и существовало, между тем как на деле известна целая группа изомерных видоизменений этого алкоголя или углеводорода. В сущности химик вправе говорить в таком случае не иначе, как именно об известном, определенном изомерном видоизменении. Подобное, игнорирующее факты, направление в химии следует назвать уже не химическим реализмом, а скорее химическим нигилизмом.

В какой степени законно существование учения о химическом строении, доказывается и уроками прошлого. Когда это учение еще не существовало, и только подготовлялась почва для него, прорывались с большей или меньшей необходимостью суждения, в основном смысле которых уже лежало понятие о порядке химической связи атомов в частице. Суждения эти были тогда, можно сказать, полусознательными. Я сошлюсь здесь на пример знаменитого Жерара (Gerhardt). Пример этот указан мною в одной из моих статей уже более 15 лет тому назад *. Жерар, как известно, отрицал возможность суждения

* См. Z. f. Ch., *1863*, 502, статья «Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie» [4].

о так называемых ближайших составных частях сложной частицы, т. е. о тех сложных группах, которые, соединяясь, составляют более сложную частицу и, так сказать, предсуществуют в ней. Вместе с тем все без исключения химические реакции сводились для него к двойным разложениям. И вот, в угоду двойному разложению,— для того чтобы сохранить понятие о нем и в том случае, когда частица этиленного газа и частица хлора соединяются вместе, образуя частицу известной голландской жидкости, хлористого этилена,— Жерар сделал шаг к суждению о строении частицы. Случай соединения этилена с хлором он предложил рассматривать, как двойное разложение, при котором два образовавшиеся вещества C_2H_3Cl и HCl остаются соединенными между собою (См. Traité de chimie org., t. IV, p. 573). Не значило ли это допускать предсуществование соляной кислоты в частице хлористого этилена, т. е. судить о распределении химической связи между элементарными атомами, составляющими частицу?

Мне следует показать теперь, что и другие способы объяснения изомерии не остались неизвестными химикам — последователям химического строения. Способы эти не применяются ими в силу того, что принцип химического строения считают они более простым, более строгим и более широким. Один из самых обыкновенных способов объяснения изомерии, помимо, как думают, химического строения, заключается в том, что химики приурочивают изомерию к различию способа образования вещества и говорят, что вещества не тождественны в силу различия своих генераторов или реакций, давших веществам начало. Такой взгляд существовал издавна и прилагался в свое время весьма широко. Лет двадцать тому назад, — я хорошо помню это время,— почти все мы придерживались этого взгляда и были, мне кажется, последовательнее, чем те, которые в настоящее время отвергают принцип химического строения. Тогда уже заранее всегда принималось, что вещества

непременно должны быть различны, как скоро различны их генераторы. Мы довольствовались объяснением, но за то и допускали в те времена, что углеводород C_2H_6, происшедший соединением двух метиловых групп CH_3 между собою, не тождествен с углеродом C_2H_6, происшедшим чрез присоединение атома водорода к группе этильной C_2H_5. Ныне мы знаем, что тут в обоих случаях происходит один и тот же углеводород, этан, и уже не довольствуемся понятием о различии генераторов, которое считается некоторыми химиками и в настоящее время достаточным для объяснения изомерии. Для этих химиков формулы суть сокращенные выражения уравнений образования веществ, но они, повидимому, забывают, что совсем нередко уравнения могут быть различны, а происходящие вещества оказываются тем не менее тождественными [5]. Подобные факты и заставили именно химиков,— прежних последователей учения о различии генераторов, а ныне приверженцев химического строения,— идти далее и проникнуть глубже в смысл реакций образования тел. Для того, чтобы сделать этот дальнейший шаг, мы постарались ответить на вопрос: каковы генераторы самих генераторов и, рассуждая таким образом, дошли наконец до генераторов первоначальных, т. е. до элементарных атомов и до порядка их взаимнодействия. Таким образом, само собою естественно вытекло заключение о том, когда получаемые вещества, несмотря на различие ближайших генераторов, должны быть тождественны потому, что представляют случай одинакового определения химического взаимнодействия элементарных атомов, т. е. одинакового химического строения. Раз дойдя до этого, не трудно было убедиться, что гораздо проще, оставляя в стороне ближайшие генераторы, судить прямо, на сколько то возможно, о строении вещества.

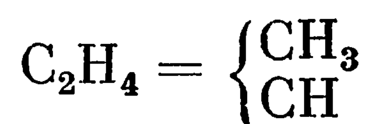
В настоящее время наши противники, точно так же как и мы, принуждены писать формулы сложных изомеров, обозначая в них отдельно группы с одним паем угля в составе. Мне кажется, что как скоро дело дошло у них до столь подробного расчленения рациональных формул, то разделять нас с ними

может лишь одно недоразумение. В самом деле, скажем ли мы, исходя от элементарных генераторов, что различны уравнения образования, или прямо будем говорить о различии способа связи элементарных атомов в частице — смысл будет один и тот же. Но дело в том, что при изомерах более сложного состава разбор химического строения частиц гораздо короче и проще, чем писание уравнений образования; разбор этот обыкновенно тотчас же позволяет сказать, сколько разнородных случаев распределения связи между атомами возможно для частицы данного эмпирического состава, между тем как, руководясь уравнениями образования, приходится идти гораздо более длинным и запутанным путем,— приходится писать не мало таких уравнений, которые кажутся с первого взгляда различными, а приводят в сущности к веществу одного и того же строения. Этот последний результат обнаруживается только тогда, когда начинают обсуждать в подробности,— доходя опять до элементарных генераторов,— истинный смысл каждого уравнения. Но ведь это обсуждение и есть не что иное, как суждение о химическом строении вещества. Говорить о различии генераторов и отвергать принцип химического строения законно было лишь тогда, когда еще можно было останавливаться на генераторах ближайших. Но уже давно известно, что в органической химии, идя даже до генераторов с одним паем угля в составе, не всегда удается объяснить изомерию продуктов различием генераторов, или тождественность продукта тождественностью генераторов. Бывают напр. случаи, что и при тождественных генераторах получаются различные вещества; бывает и наоборот. Химику-последователю химического строения объяснение напрашивается самою собою. Противники же нашего принципа,— если они не хотят доходить до обсуждения химической зависимости между отдельными атомами,— оказываются вынужденными, не довольствуясь генераторами, прибавить еще, что и при одинаковых генераторах вещества могут быть различны, если *порядок действия* генераторов различен. Простое и ясное представление о

химическом строении заменяется здесь представлением более темным и запутанным.

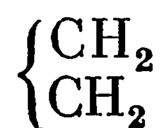
Я могу, впрочем, показать недостаточную состоятельность этого толкования о порядке действия. Возьмем, например, случаи образования кетонов, указанные Поповым [6]. Группу этиловую соединяют с карбонилом СО и к полученному радикалу присоединяют группу метиловую. С другой стороны связывают карбонил с метиловой группой и потом уже присоединяют к ним этил. В результате получается тут и там один и тот же метилэтилкетон, хотя порядок соединения генераторов и был различен. Сохраняя последовательность, один из наших противников, Кольбе, долгое время ожидал образования в таких случаях не тождественных, а изомерных веществ, но это ожидание оказалось напрасным.

Приверженцы генераторов или, общее, уравнений образования стараются формулировать органические вещества, как происходящие через замещение водорода метилом в более простых членах гомологического ряда, и, подобными замещениями, приходят к формулам, изображающим различные изомерные видоизменения. Этот принцип метильного замещения далеко не так широк, как понятие о химическом строении, и несостоятелен в тех случаях, где мы встречаемся с частицами, вовсе не заключающими — как это нам теперь известно — метильной группы. Таков этилен. Сохраняя и тут последовательность, Кольбе [7] долгое время формулировал его, как продукт метильного замещения



$$C_2H_4 = \begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$$

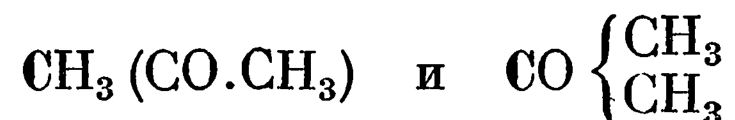
Но мы узнаем ныне,— и наши противники знают это также — что этилен есть частица симметричная



$$\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$$

Так же мало как этилен, подходят под схему метильного замещения некоторые другие непредельные углеводороды; из них — в особенности — бензол, явно не заключающий не только метиловых групп, но и групп CH_2, и состоящий из одних равнозначащих химически симметрично-соединенных групп CH [8].

Самое понятие о замещении противоречит симметричности: оно невольно ведет к допущению неодинаковости групп, хотя бы они и были одного состава,— к отличению той группы, которая представляет остаток частицы, подвергшейся замещению, от групп, введенных замещением. Не даром Кольбе долгое время отличал углерод частицы, испытывающей замещение, особенным жирным знаком [9] и ожидал, напр., что ацетилированный болотный газ не будет ацетоном, который, по его взгляду, есть углекислота, где атом кислорода замещен двумя метильными группами [10].



$$CH_3\,(CO.CH_3) \quad и \quad CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

С нашей точки зрения обе формулы представляют один и тот же случай строения, одно и то же тело, обыкновенный ацетон, и мы знаем, что факты говорят в нашу пользу.

Который же из двух принципов заслуживает предпочтения, тот ли, что может вести к ошибочным заключениям даже и таких химиков, как Кольбе, или тот, который без труда приводит почти каждого к заключению, в огромном большинстве случаев согласному с действительностью?

Повторяю, что химическое строение является настоящим объяснением причины изомерии. Мы можем прямо сказать, что вещества, содержащие одинаковые элементарные составные части и в одинаковом количестве, бывают различны потому, что зависимость движения между атомами этих составных частей распределена различно в различных случаях. Это все, что можно требовать ныне от химического объяснения. Само собою разумеется, что когда мы будем знать ближе натуру химической энергии, самый род атомного движения,— когда законы

механики получат и здесь приложение, тогда учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но, подобно большинству этих теорий, оно падет не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений.— Что учение о химическом строении существует ныне законно,— что оно уже отслужило не малую службу — доказательством те десятки тысяч фактов, которые были найдены, благодаря именно этому учению и которые оно во множестве случаев сумело предсказать заранее. Чего же более можно требовать и ожидать от теории в такой науке, как химия, где мы еще далеки от совершенства теорий механических?

Я прошу теперь позволения прибавить несколько слов о химическом строении по отношению к тем веществам, которые действительно не поддаются приложению этого учения. Такие вещества, особенно между безуглеродными минеральными соединениями, не редки. И нет причины насиловать учение, стараясь прилагать его всюду, во что бы то ни стало, как нет причины отвергать его там, где оно является естественно вытекающим из природы вещей.

Мне кажется, что необходимость установления известных обобщений вытекает не из сущности дела, а из потребности человеческого ума. Человек ограничен и склонен, сообразно этой ограниченности, выделять известный уголок явлений природы, разграничивать его от других категорий и рассматривать его, приурочивая, для первого раза, исключительно к нему свои воззрения. Он идет потом далее, захватывая все больший и больший круг явлений и расширяя вместе с тем теоретический кругозор. Так бывает со всеми научными воззрениями, а в химии, как науке молодой, ограниченность эта выражается особенно ясно. Сказанное прилагается к химическому строению совершенно наравне с другими понятиями теоретической химии. Возьмем, напр., представления наиболее ходячие, наиболее обыкновенные, каковы понятия о кислоте и щелочи.— Разве

они абсолютны и приложимы всегда и всюду? Разве в каждом данном случае можно сказать безотносительно, что тело представляет кислоту или что оно есть щелочь?—Очевидно —нет. Мы знаем не мало примеров, что вещество может играть и ту и другую роль. Но никому, конечно, не придет на мысль утверждать, что понятия о кислоте и щелочи излишни и ничего не сделали для развития химии в теоретическом отношении.

Возьмем другое понятие, еще более необходимое,— понятие о химической частице. Разве и оно строго? До тех пор, пока мы имеем дело с газообразными веществами — перед нами весьма определенные частицы. Но если обратиться ко всей массе разнообразных тел летучих и нелетучих,— к соединениям не только органическим, но и минеральным, не исключая, напр., и тех, которые содержат кристаллизационную воду или представляют аммиакальные производные солей и т. п., то разве можно сказать, где встречаем мы химическую частицу и где имеем аггрегат частиц, прилагающихся одна к другой? Каждый твердо знает ныне, что те признаки, которыми старались отличить одну категорию веществ от другой, далеки от состоятельности. В купоросе, напр., одна частица воды удерживается упорно, а между тем эту воду обыкновенно не считают принадлежащей к частице купороса. Серная кислота сравнительно легко диссоциирует, находясь в состоянии пара, но ее все-таки считают все настоящей частицей. Если счесть значительное изменение в запасе энергии признаком настоящего химического соединения, т. е. происхождения частицы, то признак этот отлично прилагается и к образованию таких веществ, которые никогда не считаются химическими частицами. Известно, напр., какое заметное количество тепла выделяет при смешении с водою серная кислота даже и тогда, когда она уже довольно значительно разведена водой.

Очевидно,— у нас совсем нет критерия для строгого разграничения химической частицы от соединения частиц между собою; а от этих последних вполне постепенен и не заметен переход к растворам и т. д.— Здесь, как и везде, разграничения

и рубрики принадлежат не природе, не сущности дела, а человеческому суждению, которому они нужны для его собственного удобства.

Но если мы встречаем массу веществ, к которым понятие о химической частице неприложимо, то следует ли из этого, что само понятие должно быть выброшено за борт? — Никто конечно не согласится на это. Это значило бы погрузить химию,— и особенно органическую,— опять в тот хаос, из которого она выведена трудами Лорана, Жерара и их последователей.— Точно то же прилагается и к учению о химическом строении. Мы можем говорить о распределении взаимнодействия между элементарными атомами в частице безводного купороса или в частице серной кислоты; но если взять соединения купороса или серной кислоты с водой, то, по мере удаления от определенной химической частицы, все более и более утрачивается возможность приложения понятия о химическом строении. По отношению к кристаллизационной воде нельзя уже разбирать строго, с каким именно атомом связан ее кислород или ее водород, и понятие о зависимости химического атома от другого определенного атома постепенно и незаметно переходит здесь в понятие о зависимости частицы от частицы. Словом, я утверждаю, что понятие о химическом строении может быть прилагаемо всюду там, где прилагается строго понятие об определении химической частицы вещества. Вместе с последним оно возникает, вместе с ним и падает. Распространять понятие о химическом строении на все вещества без исключения — невозможно, точно так же как невозможно распространить на них и понятие о химической частице; но с другой стороны также мало причин и также вредно выбрасывать за борт понятие о химическом строении, заменяя его другими более темными и менее доступными представлениями, как вредно было бы и полное отрицание понятия о химической частице.

К учению о химическом строении можно приложить то, что сказал я когда-то [11] о теориях вообще. «Руководясь ими неосторожно, можно попасть на ложный путь, но без них ощупью

приходится отыскивать дорогу».— Разумеется, я не говорю здесь про тех, которые призваны творить в химии новые принципы, создавать новые теории: такие избранные таланты,— или может быть даже гении — умеют прокладывать новые пути, не справляясь со старыми теориями; но для нас, обыкновенных, рядовых — хотя бы и талантливых — тружеников науки, учение о химическом строении настолько же существенно и необходимо, как и понятие о химической частице.

17-го апреля 1879 г.
С.-Петербург.

30

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И «ТЕОРИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ»

Журнал Русского физико-химического общества, 1885, *17*, прил , 1—34

> ...Les mêmes chimistes s'entendraient infailliblement s'ils se traduisaient réciproquement en termes précis les mots dont ils se servent[1].
>
> (G e r h a r d t. Traité, t. IV, стр. 565).

> Une notation est d'autant meilleure qu'elle rappelle à l'esprit plus d'analogies, qu'elle lui suggère plus de pensées fécondes; elle peut être concise et correcte, ou prolixe et confuse, comme le style dans la langue parlée ou écrite[2].
>
> (Там же, стр. 564).

Шесть лет тому назад вопрос о способах объяснения изомерии поднят был проф. Н. А. М е н ш у т к и н ы м *, и взгляды, им тогда высказанные, вызвали мой доклад «*О современном значении теории химического строения*» **[3]. В этом докладе я говорил: «В настоящее время наши противники, точно так же как и мы, принуждены писать формулы сложных изомеров, обозначая в них отдельно группы с одним паем угля в составе. Мне кажется, что как скоро дело дошло у них до столь подробного расчленения рациональных формул, то разделять нас

* «Явления изомерии и их объяснение». (Читано в общем собрании Р. Ф. Х. О-ва 19 дек. 1878 г.). ЖРХО, 1879, *11*, 33.

** Читан в общем собрании Р. Ф. Х. Общества 17-го апреля 1879 г. (см. ЖРХО, 1879, *11*, 289).

с ними может лишь одно недоразумение». Справедливость этого убеждения, вполне сохраняемого мной и ныне, я надеюсь подтвердить разбором воззрений, высказанных в новейшей статье Н. А. Меншуткина: *«Изомеры углеводородов по теории замещения»*. — Разбор этот и будет мною сделан ниже.

Делая упомянутый свой доклад о *современном значении* и пр., я надеялся, что его достаточно будет для полного уяснения дела и устранения упомянутого недоразумения. К сожалению, мне приходится теперь убедиться в своей ошибке: недоразумение не только не устранено, но приняло еще бóльшие размеры. Я мог бы, впрочем, не считать себя обязанным браться за его разъяснение и хлопотать об его устранении, если бы оно захватывало только круг личных воззрений и работ того или другого химика; история некоторых химических открытий показывает, что интересные неожиданные факты иногда находимы были вследствие приложения каких-либо своеобразных и, в сущности, неправильных взглядов. Но в данном случае мы имеем дело с «Приложением к *Лекциям органической химии*», т. е. схема замещения, в ее применении к изомерии, предлагается начинающим химикам, еще лишенным самостоятельного критического взгляда на предмет. О ней говорится при этом, как о чем-то, несогласном с принципом химического строения и заслуживающем, будто бы, предпочтения. Вполне убежденный в том, что это несогласие чисто наружное и заключается только в способе выражения, я вижу, однако, что схема замещения, приложенная к изомерии углеродистых соединений с той исключительностью, какую мы встречаем в данном случае, является способом рассмотрения более узким и менее ясным, чем ипотеза строения.

В таком виде она может затруднить начинающему усвоение некоторых понятий и затемнить то, что в сущности очень просто. Поэтому, дорожа успехами химической мысли в русских молодых адептах нашей науки, я считаю себя не вправе уклониться от выяснения упомянутого выше недоразумения.

I

Если между моими воззрениями, т. е. структурными, и воззрениями, защищаемыми Н. А. Меншуткиным, т. е. исходящими исключительно из схемы замещения—существует лишь наружное различие, различие формы, то, для показания этого, мне очевидно приходится разбирать истинный смысл дела, восходить до идей, выражаемых словами и формулами, не допуская способ выражения вставать на передовое место, в ущерб идеям. Слова и формулы могут быть различны и при тожестве идей. Приглашаю поэтому читателя обращать преимущественное внимание не на форму выражения, а на сущность дела.

С другой стороны, самый факт возникновения недоразумения и продолжительное его существование указывают на необходимость не ограничиваться обсуждением выводов или разбором некоторых частных случаев, которые могли бы представляться доказательными в том или другом определенном смысле. Приходится начинать с основ, с главных опорных понятий, не оставляя в них ничего недоговоренного, неясного.

Посмотрим прежде всего, в чем сходятся структурное воззрение с воззрением замещения? — То и другое принимает частичную и атомистическую ипотезы *. В понятиях об относительной весовой величине частиц и атомов они не расходятся; не расходятся, конечно, и в понятии о количестве атомов в данной частице. Для последователей обоих воззрений, частицы суть те объекты, о которых они рассуждают, с которыми оперируют. По отношению к понятию о частице не возбуждается никаких сомнений, и я не вижу надобности в пояснениях; но что касается до понятия об атоме, то некоторое предварительное обсуждение будет тут нелишним.

---

* См. стр. 1-ю и 3-ю отдельного оттиска статьи Н. А. Меншуткина «Изомеры углеводородов по теории замещения».— На страницы этого оттиска я буду ссылаться и в последующем изложении.

Что такое атом и существует ли он реально? Для химика — это наименьшее количество элемента, встречающееся в составе частицы. В этом смысле, атом на столько же реальная вещественная величина, как и частица; и о нем мы можем, в отношении некоторых свойств, говорить с тем же правом, как говорим о частице. Познавать атом прямо со столь же разнообразных сторон, как познаем частицу, нам дано пока лишь в немногих случаях. Эта возможность представляется там, где понятия об атоме и частице сливаются воедино, т. е. где частица состоит из одного атома, как у паров ртути и кадмия. Опираясь на эти случаи существования атома в отдельном, самостоятельном виде, мы тем с бо́льшим правом можем говорить об атоме вообще, как о реальном объекте.

Почти лишнее прибавлять, что и здесь, как везде — при всяком познавании внешнего мира — наше понятие о предмете слагается из двух долей, объективной и субъективной. Мы узнаем предмет не по сущности его, которая остается для нас недоступной, а по тем впечатлениям, какие воспринимает наша субъективность: «вещь по себе» (Ding an sich) нам не известна, но известна вызываемая ею в нас сумма впечатлений [4]. В сущности мы знаем только, что этой определенной сумме впечатлений соответствует нечто тоже определенное, существующее во внешней природе. В этом только смысле, конечно, познается нами вещество и в его химических проявлениях. Для естествоиспытателя, однако, в большинстве случаев нет надобности заходить так далеко в своих соображениях: его субъективность с ним всюду неразлучна — в наблюдениях, опытах и выводах; она проникает все естествознание, которое и немыслимо в состоянии, свободном от участия нашей субъективности. Это, однакоже, не только не умаляет значения реального знания, а напротив, по отношению к нам, скорее возвышает его.

Возвращаться более к этой стороне вопроса мы не станем — в этом не предстоит надобности; но несколько уяснить себе наше действительное отношение к внешней природе для естествоиспытателя не излишне.

Итак, с понятием о частице и об атоме химик связывает известную сумму представлений. Она вообще богаче по отношению к понятию о частице, а по отношению к атому достигает этой полноты лишь в некоторых случаях — там, где частица и атом одно и то же; но тем не менее атому химиков соответствует нечто реальное, о чем они могут рассуждать с полным правом.

Вопрос о том, имеем ли мы дело с настоящим *атомом*, т. е. конечной, *неделимой*, последней частичкой вещества — вопрос для химика посторонний *; и как бы он ни был решен — это не изменит для нас ничего: во всяком случае, говоря о химически-сложном теле, мы не можем избежать необходимости относить наши суждения к мельчайшим долям вещества, *частицам*, и к их еще более мелким составным частям, *нашим атомам* [5]. Делятся последние или нет, представляют они «по себе» то или другое — для нас безразлично; но, при наших суждениях, мы должны говорить о них, как о реальных предметах, если не хотим впасть в полнейшую темноту и неопределенность. Что бы значила, спрашивается, любая из наших формул с ее атомными знаками, если бы понятие об атоме не соответствовало для нас некоторой определенной реальности?

II

Сказанного, надеюсь, достаточно, чтобы дать нам не только право, но и обязанность говорить о наших частицах и атомах со всеми их отношениями, как о существующих на деле, и сохранять при этом уверенность, что суждения наши вовсе не будут отвлеченностями без реальной подкладки. Напротив, мы смело можем утверждать, что они сохранят известное отношение к тому, что́ действительно существует в объективном мире и познается нами обычным путем наблюдения, опыта и мышления. Этим правом я и буду пользоваться.

---

* Лично я склоняюсь скорее к отрицанию такого атома.

Оставив теперь в стороне отвлеченности чисто-философского свойства и возвращаясь после всего сказанного к привычному суждению *о наших* частицах и *наших* атомах, мы, разумеется, не можем не признать за атомами прежде всего способности находиться в составе частиц. Атомы же, находящиеся в частице, очевидно состоят в некотором определенном отношении между собою,— они влияют взаимно так или сяк, обусловливая этим влиянием свое совместное нахождение и свойства частицы. Какова бы ни была сущность упомянутого влияния, высказанные положения остаются в своей силе.

Совместное пребывание атомов в частице, в некотором определенном взаимном отношении, мы называем их *химическим соединением*. Условно говорим мы, что атомы между собою *соединены* или *связаны*, отнюдь не подразумевая при этом ни какого-либо *действительного прикрепления атомов друг к другу*, ни их *относительной неподвижности* *. После всего сказанного здесь о понятии «атом» очевидно, что *такое* представление о «соединении» или «связи» атомов, т. е. представление, предполагающее прикрепление или неподвижность — является совершенно ненужным и произвольным.

При двух атомах А и В дело просто: в частице АВ они «связаны между собою», т. е. взаимно влияют химически непосредственно друг на друга. При большем количестве атомов в частице, становится допустимым непосредственное влияние одного атома на несколько других, и обратно — влияние этих нескольких атомов на первый. Говоря вообще, разумеется, каждый атом вносит в частицу долю своего влияния, которым и определяется существование этой частицы с ее свойствами; но распределение взаимного непосредственного влияния атомов может быть мыслимо различно. Употребляя выражение «связь» в указанном выше смысле, мы должны сказать, что напр. для частицы АВС, заключающей три атома, можно предположить

* Ср. в моей статье «Современное значение и проч.», ЖРХО, 1879, *11*, 292[6].

a priori и различить две категории связи: каждый из трех атомов может, во-первых, быть связанным с обоими другими, или, во-вторых, можно принять, что напр. атом А связан как с В, так и с С, но эти оба последние атома между собой не связаны, т. е. между ними нет *того* взаимного влияния, *той* зависимости, которая существует в частице АВ. Такой взгляд, разумеется, не исключает допущения *некоторого* взаимного влияния между А и В, но только влияние это будет не то, которое мы назвали непосредственной связью атомов между собою *.

Какой из двух априорно указанных взглядов заслуживает предпочтения — об этом будет речь ниже.

III

Приняв понятие о соединении или связи в указанном выше смысле, мы должны допустить на основании фактов, что соединяться (быть связанными между собою) могут не только разнородные, но также и однородные атомы. Аллотропия (в сущности — полимерия) элементов служит одним из наиболее ясных доказательств необходимости такого допущения.

Зная относительную весовую величину атомов, мы выражаем нашими формулами, прежде всего, величину частиц, натуру и количество находящихся в них атомов. Приходится однако идти и дальше.

Опыт указывает, что частицы, состоящие из атомов, одинаковых по натуре и вошедших в соединение в одних и тех же относительных количествах—могут быть, тем не менее, совершенно различны. Во многих случаях это различие объясняется тем, что неодинакова величина частиц, т. е. различно общее количество атомов, в них заключающихся, хотя процентный состав веществ один и тот же. Но есть и множество таких случаев, где частицы различны при тожественном процентном составе и *одинаковой величине*. В них содержатся тут и там

* См. там же.

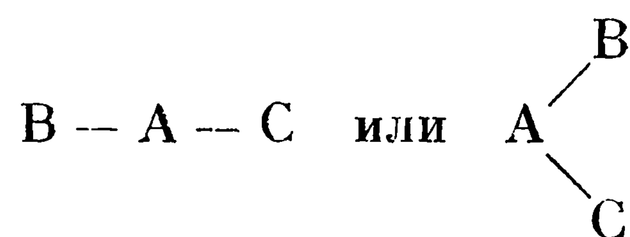
атомы, тожественные по натуре, в одинаковом относительном количестве и в одном и том же числе; а частицы между тем все-таки не тожественны. Для объяснения возможности *такого* различия — и продолжая рассуждать на основаниях разъясненных выше — *логически-необходимо* допустить, что, при одинаковой натуре атомов и одинаковом их количестве, химическое отношение, существующее между ними в частице, бывает не всегда одинаковым. Без этого допущения нет возможности говорить об объяснении изомерии.

IV

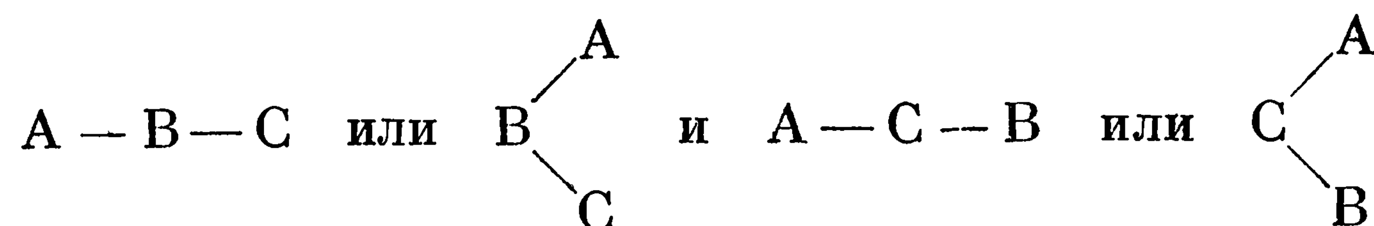
Изомерия — различие частиц при полном тожестве их величины и химического состава — обнаруживается не в одном различии химических превращений. Но и различия химических превращений было бы вполне достаточно для допущения *остающегося, пребывающего, постоянного*, а не *преходящего* различия между отношениями атомов в сравниваемых изомерных частицах. Если, напр., мы получили один сложный эфир из муравьиной кислоты и этильного спирта, а другой, изомерный (метамерный) с ним — из уксусной кислоты и спирта метильного,— и если оба эфира способны распадаться, при одних и тех же условиях, каждый различно, соответственно своему происхождению, с образованием своих генераторов, то — будь даже *все физические свойства их тожественны* — тем не менее вполне было бы логично допустить, что здесь есть в частицах некоторое *постоянное, пребывающее* различие, хотя и остающееся для нас незаметным до тех пор, пока не наступает химическое изменение.— На деле мы видим, однакоже, что различие между изомерами может заключаться не в одних химических, но и в физических свойствах, т. е. оно обнаруживается не только тогда, когда мы наблюдаем прошедшее и будущее частиц, или химические превращения, но и тогда, когда берем их в *настоящем* [7]. Допущение *пребывающего* различия становится таким образом совершенно необходимым, и если не

жертвовать той почвой твердого химического суждения, на которую мы встали, то это различие может для нас заключаться единственно в различии химических отношений между атомами в частицах, т. е. в неодинаковом способе соединения, в неодинаковости их связи внутри изомерных частиц.

В чем же — спросим мы теперь — заключается эта неодинаковость? Мыслимо, во-первых, что хотя каждый атом в изомерных частицах связан с каждым из остальных, но натура этой связи, в одной частице, отлична от натуры связи в другой. Это значило бы, что та и другая частица построены (в химическом, но не в пространственном смысле) симметрично, т. е. взаимное влияние или связь атомов распределяется в них симметрично. Такой был именно первый случай, указанный выше для частицы АВС, т. е. случай, где каждый из трех атомов был связан с обоими другими. Изомерия двух частиц с такой симметричной связью зависела бы, значит, только от того, что в одной частице эта связь напр. теснее, крепче, чем в другой. Во-вторых, можно представить себе, что изомерные частицы различны вследствие неодинакового распределения связи. Если бы, напр., в частице АВС каждый из составляющих ее различных атомов был способен соединяться то с одним, то с обоими другими, смотря по обстоятельствам, напр. по условиям образования, то мы получили бы три случая различного распределения связи. А именно, кроме случая, упоминавшегося выше, т. е. того, где А соединен с В и С, эти же два последние атома не связаны непосредственно между собою — могли бы существовать еще два других случая строения. Первый из трех случаев можно было бы условно выразить следующим образом:



Два другие случая, представляющие частицы, изомерные с первой, были бы тогда:



Из двух приведенных априорных толкований неодинаковости связи атомов в изомерных частицах преимущество должно быть отдано, на основании фактов, последнему. При первом толковании оставалось бы совершенно непонятным, почему напр. не существует изомерных частиц CH_4, CH_3Cl, C_2H_6 и почему напр. из C_3H_8, который являлся бы тогда симметричным, т. е. с одинаковым значением всех водородных атомов, можно получить два изомера C_3H_7Cl. Второе толкование, напротив, вполне согласуется с тем фактом, что изомеры появляются только при некоторой определенной сложности частиц, когда уже действительно становится мыслимым различие в распределении химического взаимнодействия между атомами в частице.

Ниже мы с большей подробностью рассмотрим этот вопрос по отношению к углеродистым соединениям.

Таким образом, приняв частичную и атомистическую гипотезы, мы с *логической необходимостью* шаг за шагом приходим к следующим выводам:

1) *Можно с полным правом говорить о взаимном химическом отношении атомов в частице, как о реальном.*

Оставляя в стороне вопрос о природе этого отношения и всякие пространственные представления, мы условно обозначаем его названием «соединения» или «связи».

2) *Единственно только некоторым различием этого отношения (различием способа «связи») и можно объяснять явления изомерии.*

Для частицы данного состава случаи изомерии будут объяснены, если мы в состоянии указать, в чем именно

заключается тут с чисто-химической точки зрения упомянутое различие «связи» в каждом из случаев. Дальнейший шаг будет сделан, если можно указать и на то, сколько случаев различия может существовать.

3) *Упомянутое определенное различие есть нечто постоянное, пребывающее в частице, т. е. оно присутствует в ней в ее настоящем, составляя ее неотъемлемую характеристическую принадлежность.*

Эта именно принадлежность, т. е. определенный род «связи» атомов, и составляет то, что называют *конституцией*, *строением* и о чем неизбежно приходится рассуждать, изучая изомеры.

При этом, факты делают наиболее вероятным тот взгляд, что различие строения изомеров состоит в *неодинаковом распределении* «связи» между атомами в частице. Распределение «связи» между атомами в частице и есть то, что получило в частности название *«химического строения»*.

V

С первого взгляда может показаться, пожалуй, что наши бесспорные выводы (те, что напечатаны курсивом) находятся в прямом противоречии с положениями, высказываемыми в брошюре «Изомерия углеводородов по теории замещения». В самом деле, там говорится, что при *объяснении изомерии* автор будто бы «совершенно не касается свойств атомов» (стр. 4 отдельного оттиска), что «входить в ближайшее исследование того, как построены частицы химических соединений из атомов, нет возможности» и даже в этом, будто бы, «не предстоит и надобности» (стр. 9). Первая из цитированных фраз, если бы ее смысл отвечал делу, очевидно была бы в полнейшем противоречии с самым принятием за основу химического суждения понятия об атоме. Судить о чем-либо, не приписывая обсуждаемому никаких свойств — очевидно невозможно. Действительно оказывается, что в упомянутой брошюре на деле

вполне признается свойство атомов входить в состав частиц и остатков, *определяя эквивалентность* последних. Там поясняется например (стр. 5), что «заключая четыре атома водорода, частица болотного газа может их терять, образуя... остатки различной эквивалентности». А далее (стр. 8) говорится даже о возможности «различного удовлетворения остатков данной эквивалентности» и о том, что «количество атомов водорода, выделяемое частицею болотного газа, определяет эквивалентность остатков». Разве это не значит говорить о некотором свойстве атомов? — Правда, рядом со всем этим, автор находит возможным утверждать (стр. 8) про остатки, что «не следует принимать реального их существования в соединениях», — что они (стр. 10) «показывают лишь последовательность обменных разложений» и «получаются чрез приложение арифметических действий». Но это не мешает ему толковать (стр. 10 же) о «последовательности их расположения, которую менять нельзя».

Недоразумение здесь — очевидно. Обменные разложения с их последовательностью реальны, и в них участвуют остатки, взаимно «удовлетворяющиеся», насыщающие друг друга; обменное разложение оканчивается, а определенное различие, изомерия происшедшей частицы остается, *пребывает*. *Прошедшим* нельзя объяснить *настоящего*, не сделав допущения, что это прошедшее было не бесследно и нечто оставило по себе в настоящем.

Если же изомеры слагаются из остатков, вводимых обменными разложениями в определенной «последовательности расположения», то совершенно ясно, что с понятием об остатках и последовательности их расположения связывается понятие о некоторой *пребывающей*, а не прошлой реальности. Какое бы, спрашивается, значение могли иметь обменные разложения, не оставляющие после себя никакого следа в частице, и что́ бы значили «арифметические действия» в реальной науке, если бы они ни чему объективному, существующему в природе не соответствовали?!

Допущение проф. Меншуткиным реальности остатков и их нахождения в частицах доказывается и его «Лекциями органической химии». Не допуская этой реальности, нельзя было бы напр. сказать, что «иод образует иодистый водород с водородом соседнего углеводородного остатка, избирая водород наименее гидрогенезированного остатка, если предстоит выбор» (стр. 110), — или говорить об «отсутствии» водного остатка в альдегидах, — или пояснять, при описании жирных бромнитросоединений, что, между ними, кислотными свойствами обладают «сохранившие еще водород при остатке, заключающем нитрогруппу» (стр. 101). — Да и как можно было бы понять и сколько-нибудь объяснить отношения этих последних соединений, если не признать реального существования остатков в частицах, т. е. известного *распределения связи*, или, что все равно, *химического строения*? Между тем, согласие указаний химического строения с реальностью здесь, можно сказать, поразительно: отсутствие кислых свойств в двубромнитроэтане и бромнитропропане вторичном, присутствие их в двубромнитрометане и бромнитропропане первичном и проч. — все это является необходимым следствием химического строения частицы.

Что же касается отрицаемой «возможности и надобности» входить в ближайшее исследование того, «как построены частицы химических соединений из атомов» (стр. 9), то слова эти тут же опровергаются фразой: — «рассмотрение образования частиц предельных углеводородов достаточно для заключения об их *строении*» *. Утверждать, что «строение» есть нечто преходящее, не существующее в настоящем, когда сама частица на лицо — едва ли кто может решиться. А что же такое «строение» в настоящем, если не *некоторое определенное взаимное отношение атомов* в частице, которое именно и обусловливает ее натуру; в понятие же о натуре входит и понятие об изомерности. Натуру частицы, т. е. совокупность ее свойств, очевидно

* Курсив принадлежит мне.

нельзя смешивать со строением,— это значило бы смешивать констатирование явления с его объяснением и замыкаться, следовательно, в безысходный круг.

Можно впрочем указать и на еще более резкое противоречие, встречающееся в «Изомерии углеводородов по теории замещения».— По изложении взгляда на изомерию ароматических углеводородов, там поясняется, «что и в формуле бензола* нет необходимости допущения реального существования остатков» (стр. 23). Выше пред этим однакоже говорится, что «образование первого продукта замещения нарушило бывшую в бензоле тожественность остатков» (стр. 20).

Понятно, что нарушение какого-либо состояния *того, что́ реально не существует*, есть дело невозможное. Если же повести речь о несуществовании остатков в частице, но о существовании их на бумаге, то это была бы игра словами: в таком случае и нарушение тожественности, происходя только на бумаге, без всякого отношения к химическим феноменам природы, вовсе не было бы объяснением действительных явлений в веществе.

Сам автор «Изомерии углеводородов» говорит про свои формулы, что «по внешнему виду, они тожественны с формулами теории строения» (стр. 10), но прибавляет следующее: «те, кому значение формул теории строения известно, согласятся, что между этими формулами и моими имеется несогласимое различие по значению».— Из всего сказанного выше видно однакоже, что, хотя я имею некоторое право считать себя в числе тех «кому значение формул теории строения известно», но это не мешает мне держаться противоположного мнения. Я утверждаю, что, и по внутреннему смыслу своему, предлагаемые формулы замещения, как выражающие *реальные*,

* Тут вкралась очевидно неточность выражения: вместо «в формуле бензола» надо понимать «в бензоле», так как об реальности остатков в формуле, зависящей от нашего произвольного способа выражения, спорить конечно не приходится.

пребывающие химические отношения между атомами частиц — отношения очевидно определяемые некоторым *свойством атомов* — нисколько не отличаются от формул строения. Сейчас я подробнее разберу этот вопрос по отношению к углеродистым соединениям.

VI

Для объяснения изомерии углеводородов по «теории замещения» проф. Меншуткин берет за исходный пункт частичную формулу метана CH_4, а для объяснения изомерии галоидных производных берутся частицы CH_3X, CH_2X_2, CHX_3 (где X галоид). Очевидно, с таким же правом можно было бы исходить из CX_4, если бы дело шло об изомерии галоидных соединений углерода, или из CO_2 — когда обсуждаются изомерии кислородных веществ и т. д. Последний прием и был, как известно, предпочтительно употребляем Кольбе [8]. Ничто не помешало бы также обратиться в некоторых случаях к формулам $COCl_2$, CH_2O и проч., подобно тому как взяты формулы CH_3X, CH_2X_2 и CHX_3. Если можно прилагать все эти различные формулы простейших частиц с одинаковым успехом, то, очевидно, в их смысле есть нечто общее, а ведь в смысле, в понятии, в идее — не в формуле — и лежит суть дела. Попробуем выяснить это понятие, восходя от частного к общему.

Для этого нам нужно опять обратиться к значению формул.— Оставаясь на почве ипотез частичной и атомистической — и в согласии с тем, что выше было уже подробно выяснено — должно признать, что частичная формула CH_4 выражает, кроме весовых отношений, существование некоторого химического взаимнодействия между атомами в частице. Это отношение было нами *условно* названо «связью», и в последующем я позволяю себе употреблять это удобное выражение — в надежде, что оно уже не может повести к ложным толкованиям. Итак, в частице CH_4 соединены или «связаны» между собою *пять* атомов: один атом углерода и четыре атома водо-

рода. Так как и однородные атомы могут соединяться, то приведенная формула сама по себе не говорит еще ничего о том, какие атомы с какими связаны в частице метана. Если бы существовала частица CH, составленная из двух атомов, то в ней с несомненностью пришлось бы признать взаимную связь между C и H. В CH_4 вопрос сложнее; но если принять во внимание, с одной стороны, что атом водорода является, так сказать, представителем наименьшего количества химической деятельности (выражаясь технически — одного эквивалента, одной *единицы сродства*), с другой — взять в расчет положение C в периодической системе, на которое справедливо ссылается и автор «Изомерии углеводородов по теории замещения» (стр. 3), то едва ли возможно сомневаться в том, что C и 4H эквивалентны, и взаимнодействие происходит именно между этими эквивалентными количествами, которые и насыщаются («удовлетворяются») взаимно. Еще более обоснованным является такой взгляд, если сравнить разные частицы, содержащие один атом угля в составе, напр.



CH_4, CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4, CH_2O, CO_2, $COCl_2$, CS_2, CSO.

Везде мы видим здесь, что, для полного насыщения C, надобна такая сумма атомов, которая эквивалентна четырем атомам водорода, т. е. везде в них C является причиной определенной по эквивалентности — всегда одной и той же — степени накопления в частице атомов других элементов. Таким образом естественно принять, что во всех этих частицах взаимнодействуют атом углерода, с одной стороны, и все остальные атомы — с другой, а это допущение и выражается в словах: «атомы углерода в этих частицах связаны со всеми другими атомами».

Можно ли теперь далее принять, что атомы разных элементов, действующие в приведенных примерах на атом углерода, взаимнодействуют и между собою? На это, полагаю, смело можно отвечать — как было уже указано и выше — что *той* зависимости, которую мы назвали *соединением*, *«связью»*, между ними

нет. Напр., в CH_3Cl и $CHCl_3$ между водородом и хлором нет *той* зависимости, *того* взаимного влияния, которое существует в HCl; точно так же в CH_2O нет между H_2 и O *той* зависимости, которая имеется в H_2O и т. п. Отношения к реагентам с достаточной определенностью подтверждают это и говорят в пользу того, что напр. хлор в CH_3Cl, в $CHCl_3$ и в CCl_4, имея почти один и тот же характер во всех трех случаях, везде находится почти в одинаковой зависимости от углерода. На основании этого — и употребляя прежний способ выражения — мы имеем право сказать, что напр. в CH_3Cl три атома водорода и атом хлора, будучи соединены с углеродом, не соединены непосредственно между собою; в CH_2O также водород и кислород соединены с C и не соединены между собою.— Из этого однакоже вовсе не следует, чтобы атомы эти вовсе не обнаруживали друг на друга никакого влияния; только это влияние будет влиянием *другой* категории,— его можно называть *взаимным влиянием атомов, непосредственно между собою не соединенных.*

Существование такого влияния отлично обнаруживается напр. в $COCl_2$. Здесь O соединен с C, как в CO_2 и Cl_2 соединены с тем же C; но хлор этот, благодаря влиянию O, гораздо легче вступает в обмен, чем хлор соединений, заключающих кроме него только C и водород. Вместе с тем, химические отношения $COCl_2$ довольно убедительно говорят в пользу отсутствия в этой частице прямого взаимнодействия между хлором и кислородом: ничего похожего не замечается здесь на тот характер, который обнаруживается в бинарных соединениях этих двух элементов.

Хлор, соединенный с углеродом в CCl_4, трудно вступает в обменные разложения, а хлор, соединенный с водородом в HCl, напротив, вступает в обмен очень легко. Руководствуясь этим—и предположивши, что хлор и водород в частицах CH_3Cl, $CHCl_3$ и т. п. более или менее между собой связаны—надо было бы ожидать, что присутствие водорода должно увеличивать обменчивость хлора. На деле же мы видим, что этого не проис-

ходит, и способность хлора вступать в двойные разложения усиливается не от присутствия водорода, а от присутствия кислорода в частице.

VII

Таким образом, продолжая путь со строгой последовательностью, мы невольно входим в область распределения химического взаимнодействия, т. е. приходим к *химическому строению*.

Но пусть даже останутся пока в стороне рассуждения этого рода.— И структуристы, и последователи схемы замещения согласны по меньшей мере в том, что в CH_4 атом угля есть именно причина, удерживающая в частице четыре атома водорода. В этом смысле разъясняют дело и периодический закон, и суждения об «эквивалентности» остатков болотного газа, изложенные в рассматриваемой брошюре.

Выше было показано, что с тем же правом, как от метана, можно производить замещением органические соединения от других предельных частиц с одним атомом угля в составе. Ко всем этим частицам с одинаковым правом можно приложить то правило, сводящееся к принципу равенства *действия* и *противодействия*, что, теряя постепенно атомы своих составных частей, частица дает остатки, равные по эквивалентности тому, что́ выделилось [9]. Таким образом, из метана получаются *одно-*, *дву-*, *трех-* и *четырех-* эквивалентные остатки: CH_3, CH_2, CH, C (стр. 5), и таким же точно образом, очевидно, можно получить напр. одноэквивалентные остатки CH_2Cl, $CHCl_2$, CHO и проч., или двуэквивалентные остатки $CHCl$, CCl_2, CO, CS и т. п., или трехэквивалентный остаток CCl. Что в конце концов, из каждой частицы получится четырехэквивалентный остаток $\overset{IV}{C}$ — это понятно каждому. И вот в чем заключается тот общий смысл, который одинаково принадлежит почти всем частичным формулам с одним атомом угля в составе: везде в них атом углерода является причиной определенной степени усложнения; везде

он связывает такое число атомов, сумма которых равна ему по химическому значению, т. е. четырехэквивалентна.

Вывод этот есть очевидно то самое, что последователи строения привыкли обозначать не совсем удобным именем *«четырехатомный пай углерода»*. Охотно допускаю, что выражение «эквивалентный» заслуживает предпочтения [10], но это ничуть не изменяет дела: немецкие химики-структуристы редко говорят *einatomig*, а обыкновенно *einwerthig*, *monovalent*.

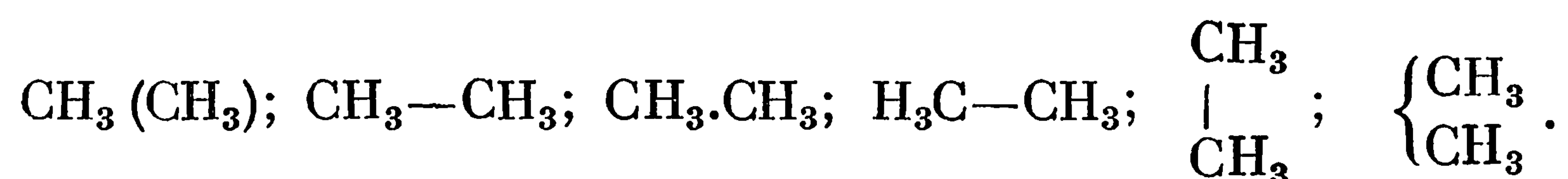
Атом углерода — или, пожалуй, «четырехэквивалентный остаток» C — очевидно есть для нас понятие аналогичное до известной степени понятию о радикале в смысле Жерара [11], т. е. не в смысле существования в отдельности, а в смысле переноса двойным разложением из одних частиц в другие, причем радикал может являться причиной известного усложнения.

Рассуждая теперь далее, с точки зрения замещения, но с приложением выясненных понятий, мы увидим в формуле этана $CH_3(CH_3)$ случай, где C связывает в одну общую частицу три атома водорода и одноэквивалентный остаток CH_3—метил, заместивший четвертый атом водорода. При одинаковом значении обоих метилов в частице, то же самое можно сказать про атом угля другого метила — и в результате является понятие о *взаимном соединении двух атомов углерода одною четвертою долею их химической деятельности*. Вывод этот тем законнее, что способность атомов углерода к взаимному соединению (химическая сложность частицы алмаза, графита, угля) сомнению не подлежит.

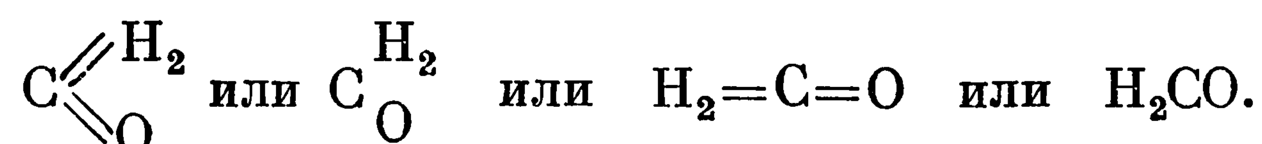
Таким образом, говорим ли мы о замещении водорода метилом при образовании этана, или прямо толкуем о строении этана — действительный смысл будет все один и тот же: *этан представляет два соединенные между собою атома углерода, причем каждый из них еще соединен с тремя атомами водорода.* Той же степени расчленения и обсуждения естественно подвергнутся и все другие углеводороды.

VIII

Установивши главное, будет не лишним посвятить теперь несколько слов второстепенному вопросу,— о писании формул. Помня, что дело не в форме, а в сущности, в понятии, в идее,— и принимая во внимание, что формулами, обозначающими изомерию, логически-необходимо выражать *настоящее* частицы, т. е. некоторые химические отношения, в ней существующие,— не трудно придти к убеждению, что всякий способ писания может быть хорош, лишь бы только он с удобством выражал эти отношения. Весьма естественно даже употреблять разные способы, предпочитая тот, который является более выразительным для данного случая. Напр. этан C_2H_6 почти совершенно безразлично может быть изображен:



Дело очевидно не в точках, черточках, скобках или горизонтальном и вертикальном расположении знаков. Однакоже, при недостаточно-определенном понимании, иной способ писания может повести к недоумениям. Если бы напр. в том или другом случае приходилось допустить возможность такого недоумения по отношению к строению частицы оксиметилена (муравьиного альдегида), то обычной ее формуле CH_2O, которая допускает, пожалуй, мысль о непосредственной связи между водородом и кислородом, надо было бы предпочесть выражения:



Способ писания формул, подобных формуле $CH_3(CH_3)$, употребляется, как известно, преимущественно для обозначения отношений, сводящихся к замещению. В настоящее время, когда понятия уяснены, способ этот не представляет неудобств;

но еще не так давно он приводил к ошибочным взглядам. Остаток от частицы, подвергающейся *замещению*, отличали от остатка *замещающего* — и в результате являлось ошибочное заключение. Таково было напр. предположение (Кольбе) о нетожестве ацетона $CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ и ацетилированного метана $CH_3(COCH_3)$ [12].

При подобном воззрении, совершенно последовательно было отличать — как это и делалось — *водородистый этил* $C_2H_5.H$ от *диметила* $CH_3—CH_3$, *этил-метан* $CH_3(C_2H_5)$ от *метилэтана* $C_2H_5(CH_3)$ и т. п. А в случаях более сложных не легко было и догадаться о действительном значении формул, — о тожестве или различии изображенных ими частиц. Только тогда, когда мысль проникла до взаимных отношений отдельных атомов в частице, т. е. когда возникла ипотеза строения, осветилась и ясно представилась действительность,— да и то лишь постепенно *. К понятию о химическом строении привела историческая необходимость; а потом, вызванное этим понятием развитие фактических знаний в органической химии достаточно показало правильность этого понятия. Отвергать необходимость ипотезы химического строения, значит игнорировать свидетельство истории. Залог развития науки лежит очевидно не в отказе от химического строения, а в строгом последовательном применении и развитии его, избегая при этом, конечно, натяжек и крайностей.

Напомню, что я не считаю структурные воззрения приложимыми всюду и всегда. Вопрос этот уже был рассмотрен мною с достаточной подробностью (см. «Современное значение и проч.», ЖРХО, 1879, *11*, 310). Я допускаю даже, как известно,

* Хорошим доказательством этой постепенности служит то, что около двух лет спустя после появления моей статьи «Verschiedene Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie» (Z. f. Ch., *1863*, 500) [13] наиболее выдающийся основатель структурных взглядов Кекуле [14] еще допускал существование трех *алкоголей* C_3H_7HO (см. Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 181, в примечании, и таблицу; Bull. Soc. chim., 1865, (N. S.), *3*, 104 и таблицу)[15].

возможность и таких случаев, где понятие о частице приложимо строго, но трудно или почти невозможно судить о ее строении потому, что в массе вещества, с которою мы собственно имеем всегда дело, присутствуют частицы различного строения, изомерные между собою и одаренные способностью легко перегруппировываться из одного строения в другое как в одном направлении, так и в обратном (см. ЖРХО, 1877, *9*, 68 и 69*)[16]. Но быть осторожным в применении теории, не значит бросать ее как ненужную, вопреки очевидности.

IX

Показавши совершенную необходимость судить о *настоящем* частицы для объяснения изомерий, мы должны заключить, что и замещение, наравне со всяким другим способом образования, имеет значение настолько, насколько оно оставило пребывающий след в настоящем, т. е. насколько его ходом обусловлено то или другое определенное химическое отношение между атомами в частице. В таком отношении лежит вся суть, а оно — это отношение — может быть одинаково и тогда, когда способы

---

* Пользуюсь случаем, чтобы указать на могущую вызвать недоумение неясность, с которой этот взгляд мой передан в «Лекциях органической химии» проф. Меншуткина (стр. 764). Там мне приписывается мнение, «что циановая кислота отвечает обоим случаям строения»,— «что частицы химических соединений могут совмещать все случаи изомерии» и «что характер соединения обусловливается тем, которого изомера больше». При этом автор «Лекций» замечает: «Такая гипотеза едва ли может быть совмещена с правилами теории строения».—Читая это, можно подумать, что мною допускается возможность *одновременного совмещения в одной и той же частице различных строений.* Такое допущение было бы очевидно нелепостью; совмещение же частиц разных строений в массе вещества нисколько не противоречит понятию о химическом строении. О том, что характер обусловливается преобладающим количеством определенного изомера — я не говорил и не мог говорить, так как, при допущении в этих случаях способности частиц перегруппировываться в том и другом направлении, химические отношения очевидно будут определяться не количеством изомера, а натурою действующего реагента.

образования вещества различны: одно и то же вещество может получаться, напр., и замещением, и присоединением. Образование замещением не может, стало-быть, считаться единственной меркой строения.

Нередко вещество добывается прямо в готовом виде из природы или получается таким превращением, действительный ход которого остается вовсе неразъясненным. Это не мешает нам однако, исследуя химические превращения вещества, разъяснять его отношения и определять его положение между телами, с ним изомерными.— Мне нет конечно надобности указывать на какие-либо отдельные случаи из многих тысяч примеров, подтверждающих сказанное, т. е. доказывающих наше полное знакомство с природой того или другого определенного видоизменения, хотя оно и не было получено на деле замещением, исходя из болотного газа.

Из сказанного видно, что ограничиваться замещением, разбирая натуру вещества, значит добровольно суживать свой кругозор.— Мне скажут на это, что дело идет не о фактическом получении замещением, а только об изображении вещества так, *как будто бы оно получено замещением.* Признавая возможность — а во многих случаях и полезность — такого способа изображения, как указывающего на известные аналогии, нельзя однако не видеть, что эта возможность, изобразить тело как продукт последовательных замещений, достигается лишь тогда, когда природа вещества уже вполне разъяснена, т. е. строение известно.

И если это разъяснение совершилось помимо синтетических реакций замещения, осуществленных на деле, то изображение тела в виде продукта замещения может рельефнее выставить некоторые аналогии, но равно ничего не прибавит к пониманию и объяснению изомерии.

В приложении к тем равенствам, которые приводятся в брошюре «Изомерия углеводородов по теории замещения», это будет значить, что нужны собственно только «вторые части равенств» [17], тогда как писание «первых частей» их законно

лишь в тех случаях, где эти части нужны как выражение фактической реакции, т. е. действительного, в данном случае, получения тела замещением. Там же, где этого нет, «первая часть равенства» совершенно излишня и может только усложнять, а следовательно и затемнять дело. В том, что сопоставлением на *бумаге* частиц болотного газа, с отнятием от них надлежащих количеств водорода, можно придти, на бумаге же, к любой углеводородной формуле — никто сомневаться не станет; но для чего же писать эти частицы и отнимаемый от них водород, когда простое сопоставление остатков в определенном порядке, не противоречащем их эквивалентности, вполне достаточно для выражения сути дела? Усложнять этот способ выражения вовсе не нужно. Впрочем, сам автор рассматриваемой брошюры говорит, относительно вывода изомерных форм, что «для заданного углеводорода определяют число и состав необходимых остатков и число возможных перемещений полученных остатков для удовлетворения их эквивалентности» (стр. 8). Итак, отбросим «первые части» фиктивных, приводимых в брошюре, равенств (а фиктивно большинство из них) и возьмем одни «вторые части» их, как единственно имеющие действительное значение. С этим вместе отпадает и всякое различие между формулами замещения и формулами строения. Признаваемая Н. А. Меншуткиным тожественность «по внешнему виду» сливается тогда с внутренней, действительной тожественностью.

X

Вышесказанное уясняет настоящее значение *замещения*.

Во многих случаях оно просто — факт и, как таковой, может прекрасно служить основанием для суждения о натуре происходящего вещества и об его отношениях к другим телам. Там, где образования замещением на деле не имеется, и вещество только ипотетично рассматривается, как происшедшее обменом, замещение составляет не более как схему или прием, позволяющий сближать и сравнивать тела с известной точки

зрения. Говорить о «*теории* замещения» при нынешнем развитии науки — едва ли правильно; а ставить понятие о замещении выше понятия о строении — совершенно невозможно, и противоречило бы ясным указаниям истории химии. Первое из этих понятий относится только к одной категории реакций, а в приложении к объяснению изомерий, получает смысл — как мы видели — лишь в связи с понятием о строении. Это же последнее понятие, захватывая круг всевозможных реакций,— заботясь не о виде реакции, а об ее результате,— является гораздо более широким. Притом оно, как показано выше, представляет логический вывод необходимо-требуемый фактом существования изомерий. Не изучались, не были известны изомеры— можно было обходиться без «строения», но время это давно миновало, и будь Жерар еще жив, он конечно не ограничился бы замещением, потому что вполне бы сознавал его недостаточность.

Возможность написать, исходя из болотного газа, *фиктивное* равенство образования для какого-нибудь углеводорода— обусловливается предварительным знанием строения. Значит, не замещение — когда оно фиктивно — объясняет строение, а наоборот, это последнее указывает те реакции замещения, которыми может, по всей вероятности, быть достигнут тот или другой определенный результат. Более широкое понятие естественно должно служить опорой для более узкого, второстепенного.

От какого-нибудь воззрения — для того, чтобы оно имело право рассчитывать на предпочтение пред другими существующими в науке — требуются известные качества: оно должно объяснять и предсказывать то, чтó не объясняется и не предсказывается с других точек зрения; по меньшей мере, оно обязано представить проще и яснее какие-нибудь вопросы, неудовлетворительно объясняемые прежними воззрениями. В области органической химии понятие о замещении, при сравнении его с ипотезой строения, не удовлетворяет ни одному из этих требований. Наоборот, история науки свидетельствует,

что множество фактов, неясных с точки зрения замещения, были разъяснены при помощи понятия о строении; некоторые неверные предсказания, опиравшиеся на замещение, оценены строением по достоинству; наконец, тысячи предвидений, основанных на понятии о строении и недоступных понятию о замещении,— оправдались на деле.

С особенной рельефностью выдается фиктивность и недостаточность приема «замещения», если обратиться к органическим веществам, заключающим и другие элементы в своем составе, кроме угля и водорода. Тут легко указать такие случаи, что данное тело содержит группы, представляющие остатки частиц, вовсе не участвовавших в реакции образования. Например, ацетальдегид и уксусный ангидрид соединяются по уравнению *



$$(CH_3)\,CHO + (C_2H_3O)_2\,O = (CH_3)\,CH\,(C_2H_3O_2)_2.$$

Получается, стало быть, вещество, заключающее два *таких* остатка уксусной кислоты, которых нет в уксусном ангидриде. Или напр. альдегид и циано-водород соединяются, образуя тело



$$(CH_3)\,CH\,(HO)\,CN\ {**},$$

т. е. происходит частица, содержащая водный остаток, тогда как вода не принимала участия в реакции. С точки зрения «строения» подобные факты не представляют затруднений; последователь же замещения, желающий отрицать строение, строго говоря, не имеет вовсе права писать приведенные формулы.

Подобные случаи можно, впрочем, указать и при углеводородах. Например, изотрибутилен $C(CH_3)_2C[C(CH_3)_3]_2$ происходит соединением в одну частицу трех частиц изобутилена $(CH_2)C(CH_3)_2$. В этих трех частицах содержится всего шесть

* Смотри: «Лекции органической химии», стр. 453.
** Там же, стр. 455.

метильных групп, а в изотрибутилене их надо допустить восемь.—

Наконец, спрашивается: что можно предсказать *на основании одного понятия о замещении* о натуре напр. непредельного углеводорода, происходящего от другого углеводорода отнятием части водорода? Между тем подобные случаи удобно обсуждаются при пособии ипотезы строения. Она дает возможность делать определенные предположения, ставить вопросы и опыты, предвидеть более или менее ход превращений; словом выводить дело на рациональную почву.

XI

В «Изомерии углеводородов по теории замещения» говорится с самого начала о многочисленных ипотезах, которые, будто бы, кладутся в основу понятия о строении. Но выше показано, что между воззрениями на изомерию по «теории замещения» и воззрениями структурными нет существенного различия. Стало-быть, на деле, одни и те же допущения, в одном и том же количестве, должны здесь и там лежать в основе суждения. Необходимо показать это подробнее.

После всего вышеизложенного, не трудно видеть, что понятие об «атомности» элемента вполне тожественно с понятием о типе его простейшего соединения, от частицы которого исходят для получения формул замещением, при помощи «остатков определенной эквивалентности». Там, где приходится говорить об изменении атомности, разумеется, точно так же изменяется тип; четырехатомный углерод — есть то же самое, что принятие типа CX'_4; если же придется допустить где-нибудь двухатомность углерода, то случай этот, понятно, представит и тип CX'_2. Способность ненасыщенного типа переходить в предельный присоединением равнозначуща признанию «свободного сродства». В тех случаях, где понятие о частице или понятие о количестве сродства, которым действует данный атом, становится шатким — расплывается и понятие о типе.

Что касается «ипотезы о связи атомов между собою», из которой, будто бы, еще «выводят дополнительные ипотезы» и «установив на основании всех ипотез формулу строения соединения, делают еще ипотезу, что такая формула представляет взаимную связь атомов в частицах соединений» (стр. 2),— то, после данных выше разъяснений, читатель конечно сам будет в состоянии оценить, насколько может все это быть поставлено в укор химическому строению. Невозможность понимания и объяснения изомерии без допущения некоторого реального отношения между атомами в частице—показана, надеюсь, с очевидностью; если же эти отношения, т. е. взаимно-насыщающиеся остатки, реальны, то все цитированное выше можно с тем же правом сказать и про предлагаемые формулы замещения. Право это впрочем невелико: то, что́ в приведенных цитатах выдается за отдельные самостоятельные ипотезы, в сущности есть не больше как *выводы из атомистической ипотезы, сопутствуемой понятием о величине насыщаемости* (эквивалентность, атомность, тип соединения — тож) *и из факта существования изомерий.*

С другой стороны, если бы возможно было действительно откинуть всякую реальность представлений, связанных с понятием об остатках, слагающихся в частицы, и ограничиться замещениями, осуществленными на деле, то оказалось бы, что для приложения к объяснению изомерии «замещение» действительно нуждается в «дополнительных ипотезах».

Такой ипотезой является допущение, что «прямая последовательность» обменных разложений и «обратная последовательность» их ведут к одному и тому же результату (стр. 9). Структурист, по понятиям которого изомерия обусловливается результатом реакции, каков бы ни был ее ход—может утверждать это; но тот, кто отрицает самую возможность рассматривать распределение связи между атомами в частице (реальность остатков — тож), должен доказать упомянутую одинаковость результатов опытом для каждого частного случая.

Другая дополнительная к «замещению» ипотеза заключается в том, что приписывается значение «чередованию остатков», когда самые остатки одни и те же (стр. 7). Структурность (если можно так выразиться) такого понятия о чередовании бросается в глаза.

Сказанного достаточно для того, чтобы разъяснить степень основательности укора в многочисленности ипотез, сделанного «теории строения». Что такое эти ипотезы, каковы их значения и характер — это видно из всего предыдущего изложения, после которого едва ли есть еще надобность оспаривать приговор, выраженный в словах: «научный характер приведенных ипотез оставляет многого желать» (стр. 2). Внимательный читатель сам будет в состоянии решить вопрос о степени научности тех или других воззрений, относящихся к объяснению изомерии.

Вовсе неоснователен также сделанный теории строения упрек в том, что она придает, будто бы, частичным формулам «смысл, несовместимый с понятием унитарной формулы, но близкий к тому смыслу, который придавала химическим формулам радикальная теория Берцелиуса» (стр. 2). Упрек этот может зависеть лишь от неправильного толкования дела. Дуалистические формулы Берцелиуса, в противоположность унитарным, допускали вообще действительное *отдельное*, *самостоятельное* существование тел, предполагавшихся присутствующими, в качестве составных частей, в теле более сложном. Ничего подобного не требует понятие о строении. Оно предполагает реальное нахождение определенных групп в частице, отнюдь не считая эти группы непременно способными существовать в отдельности, в виде самостоятельных частиц.

Против *такого* воззрения Жерар и Лоран вовсе не «ратовали всю жизнь» (стр. 2). В своей знаменитой «Méthode de chimie» [18] Лоран прямо говорит: «Il y a une prédisposition dans l'arrangement des atomes» (стр. 322), и убедительно доказывает необходимость такого допущения аргументами, изложенными в пяти особых пунктах [19].

XII

Различные химические воззрения имеют обыкновенно, каждое, свой особый способ выражения словами и формулами. Эти способы выражения могут не отличаться по существу, по основной идее, в них заключающейся, и тогда остается наружное различие, различие формы. Таковы именно разбираемые случаи. Является, поэтому, вопрос о том, который из способов выражения на словах и формулами заслуживает предпочтения, который из них яснее и проще?

Это приводит к сравнению способов выражения, свойственных схеме замещения, и тех, которые сопутствуют ипотезе строения. Ограничимся немногими выдающимися примерами.

Один из способов замещения, «*метиленирование*», определяется в следующих словах: «*Метиленированием* мы будем называть тот случай, когда каждая частица болотного газа, при образовании непредельного углеводорода, теряет по два атома водорода» (стр. 13). От «метиленирования» справедливо отличено «*полное метилирование*».

Про это последнее говорится: «*Классы полиметиленовых углеводородов* образуются через полное метилирование, т. е. таким образом, что все частицы болотного газа теряют по два атома водорода» (стр. 15).

Читатель невольно останавливается здесь в недоумении, спрашивая — чем отличаются эти два случая, из которых, как в первом, так и во втором, частицы метана теряют «по два» атома водорода; в первом — «каждая» частица, во втором «все частицы»?

Правда, вслед за второй цитированной выше фразой, мы встречаем пояснение в словах: «полное метилирование отличается от метиленирования тем, что 4 атома» (6 атомов?) «водорода выделяются не двумя частицами болотного газа, но тремя». Пояснение это конечно не рассеет недоумения читателя.

Вникнув не без некоторого труда в истинный смысл приводимых равенств, опытный последователь ипотезы строения

увидит возможность с достаточной ясностью определить «метиленирование» и «полное метилирование», отличив их одно от другого. С точки зрения *химического строения* — и употребляя его привычный условный язык — метиленирование это случай, где метиленная группа («двуэквивалентный остаток») CH_2 является непосредственно связанною с одним только атомом угля; полное метилирование — случай, где некоторое количество тех же групп, захватывая каждая два атома угля, связывается в частицу с замкнутой группировкой.

Обратимся теперь к формулам в их приложении, например, к тем же *полиметиленовым* углеводородам.

Для того чтобы выразить вообще, с точки зрения «замещения», образование этих веществ, пишутся следующие равенства (стр. 16):

$nCH_4 - [6 + (n - 3)\,2]\,H = C_nH_{2n}$ (класс триметилена)

$nCH_4 - [8 + (n - 4)\,2]\,H = C_nH_{2n}$ (класс тетраметилена)

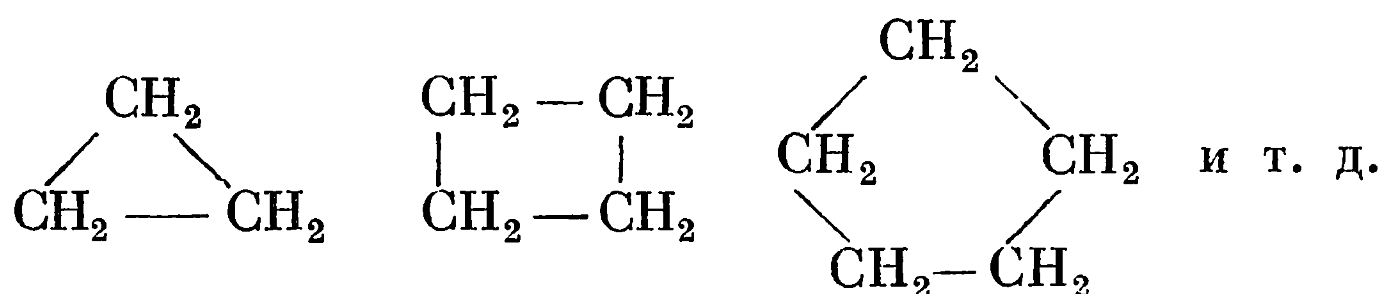
$nCH_4 - [10 + (n - 5)\,2]\,H = C_nH_{2n}$ (класс пентаметилена)

и т. д.

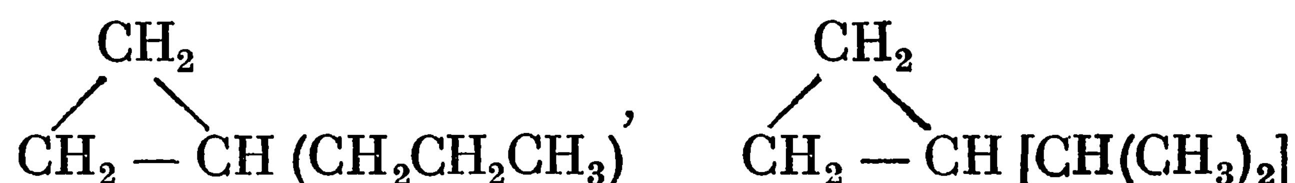
Все эти выражения не представляют алгебраического различия, а цель введения в них повсюду одной и той же цифры два раза с противоположным знаком * становится понятною только после выяснения (стр. 16), что первая из цифр должна условно изображать число атомов водорода, теряемое частицами метана при образовании первого члена каждого ряда, а выражения $(n - 3)2$, $(n - 4)2$ соответствуют водороду, выделяемому при образовании высших гомологов «чрез метилирование».

С точки зрения химического строения, мы просто изобразим первые члены полиметиленовых рядов, если они существуют, формулами-схемами:

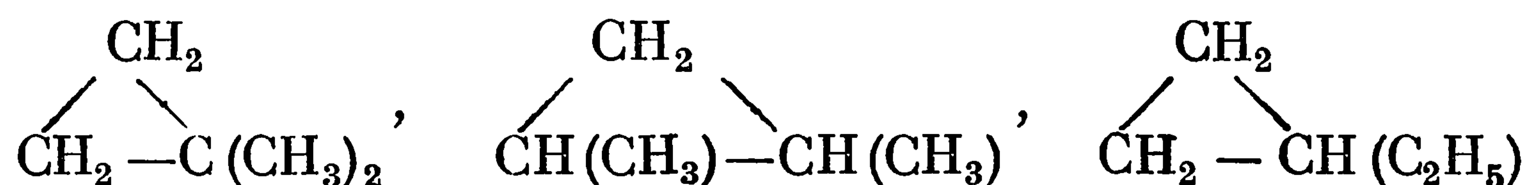
* $6 + (n - 3)2 = 2n + 6 - 6$; $8 + (n - 4)2 = 2n + 8 - 8$ и т. д.



и добавим, что от каждого из этих углеводородов может быть схематически произведен ряд гомологов, т. е. веществ, представляющих случаи замещения в них большего или меньшего количества атомов водорода одноатомными радикалами C_nH_{2n+1}.— С этой точки зрения, тотчас обнаруживается и масса мыслимых здесь изомерий, обусловливаемых или натурой замещающего радикала или способом его помещения в частице. Так, напр., между гомологами триметилена будем иметь изомеры:



и также —



Для выражения замещением, с напрасным привлечением к делу болотного газа, каждый из этих случаев потребует отдельного довольно сложного равенства.

Сказанного достаточно для того, чтобы сравнить между собою, по отношению к простоте и ясности, те различные по наружности способы выражения словами и формулами, к которым приводит схема замещения и ипотеза строения, каждая со своей стороны.

Заканчивая на этом и ссылаясь на все изложенное выше, я считаю нелишенными основания следующие заключения:

1) Схема замещения дает возможность правильно выводить и формулировать изомерии лишь тогда, когда строение предполагается известным;

2) Она нуждается для этого вывода в добавочных ипотезах и представляет способ, лишенный простоты и ясности;

3) Основные идеи, как замещения в его приложении к органическим соединениям, так и химического строения — одни и те же [20]; поэтому замещение естественно не в состоянии тут дать ничего нового — такого, что́ было бы не доступно строению, и

4) Будучи по отношению к изомерии органических веществ воззрением, более односторонним и узким, чем химическое строение, замещение — если применяется исключительно только оно одно — не дает во многих случаях возможности усматривать то, что́ просто и ясно предвидится и выражается химическим строением [21].

20 января 1885 г.

С.-Петербург.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. М. БУТЛЕРОВ

ПОЕЗДКА ЗА ГРАНИЦУ, ЛЕТОМ 1861 ГОДА, И ЕЕ РЕЗУЛЬТАТЫ [1]

Ученые записки Казанского университета
(отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 2, стр. 1—10

Представляя отчет, по возвращении из первой командировки за границу, я высказал свои мысли о пользе и необходимости вторичного путешествия. Два года спустя, вместе с просьбой о новом командировании меня, представлен был мною план путешествия, но, по независящим от меня обстоятельствам и вопреки моему желанию, поездка не состоялась.

Год спустя, я повторил свое ходатайство, ссылаясь на представленный уже мною план, но просил дозволения не стесняться им. Ходатайство мое было одобрено.— В отчете о первой поездке и в своих представлениях я указывал преимущественно и постоянно на необходимость свиданий с учеными и возникающего при этом обмена идей [2], на пользу осмотра лабораторий и ознакомление при этом на деле с новейшими способами работ, как на побудительные причины и цель путешествия.

Что касается лабораторий, то бесспорно обширнейшая, лучшая по устройству из всех виденных мною до сих пор, и, в этом отношении, наиболее интересная,— это лаборатория артиллерийского училища в Петербурге.

Я видел ее спачала еще строющуюся и потом, при возвращении моем, уже почти оконченную.

Отдельное, большое и красивое здание лаборатории, соединенное теплым переходом с корпусом училища, заключает в себе большую залу для практикантов, особую лабораторию

профессора, состоящую из 2-х комнат, комнату для черных работ, отдельные помещения для весов, для посуды и материалов, лабораторию для приготовления опытов к лекциям, прекрасную обширную аудиторию, жилые комнаты для лаборанта и для управляющего газовым заводом. Завод этот помещается в отдельном здании близ лаборатории и снабжает газом также и новую, находящуюся недалеко лабораторию Медико-хирургической академии. Газ приготовляется из дерева. Внутреннее устройство лабораторий, распределение помещений, устройство печей, горнов, водопроводных труб, шкафов с отличными тягами, получающими воздух снаружи, вполне соответствует цели и может по справедливости считаться образцовым.—И не одно внутреннее устройство этих частей, но и вся внешность заслуживает внимания; она не только щеголевата, но даже и роскошна. Лаборатория снабжена неистощимым запасом посуды и всевозможными новейшими снарядами.

Полное описание ее было бы весьма поучительно и интересно, но по обширности своей далеко перешло бы за предел этого отчета; оно, быть может, будет со временем издано ее строителем и заведывающим — известным нашим химиком Л. Н. Шишковым. Пред началом постройки г. Шишков был нарочно командирован за границу, где он сделал многочисленные покупки.

На постройку лаборатории ассигновано было, если не ошибаюсь, около 100 тысяч рублей. Газовый завод стоит около 18 тысяч. Этим цифрам будут соответствовать и ежегодные штатные суммы лаборатории. Надо сказать, что обширные средства употреблены г. Шишковым с полным знанием дела и лаборатория вышла такова, что ею по справедливости может гордиться каждый русский химик; иначе, нельзя не сознаться, богатство лаборатории артиллерийского училища пробудило бы в нас, привыкших считать свои лабораторные суммы лишь сотнями, невольное чувство зависти!

Жаль, что мне не удалось видеть в деле интересных аппаратов новой лаборатории, потому что в ней еще не работают.—

Между этими аппаратами назову: центробежную машину для отделения осадков от жидкостей, снаряд для произведения безвоздушного пространства охлаждением пара, воздушный насос Бианки такого же устройства, как приобретенный для лаборатории нашего Университета, но бо́льших размеров и проч.

О лабораториях Западной Европы мне остается сказать не много. В Берлине я посетил лабораторию технического института, управляемую проф. Раммельсбергом. Она обширна, хорошо устроена и особенно выигрывает от сравнения с теми пособиями для практического изучения химии, которыми обладает Берлинский университет. В этом последнем отдельной университетской лаборатории нет вовсе, а существуют частные маленькие лаборатории профессоров Розе и Мичерлиха.—В лаборатории технического института нашел я своего прежнего знакомого, молодого, но уже известного своими работами, д-ра Байера (Baeyer). В качестве преподавателя органической химии в институте, он будет скоро иметь отдельную большую лабораторию, посвященную исключительно органическо-химическим занятиям. На устройство этой лаборатории отпущены значительные суммы, и, проезжая чрез Берлин на возвратном пути, я видел уже начало работ. Пред началом их, Байер был нарочно командирован в Геттинген для осмотра тамошней новой лаборатории, которую, к сожалению, мне не удалось видеть. Считая эту новую лабораторию, Геттингенский университет имеет их теперь четыре.—Лаборатория Байера будет в Германии единственной исключительно органической, если можно так выразиться, лабораториею. Интересно сопоставление двух учебных берлинских заведений,— университета, не имеющего лабораторий, с техническим институтом, в котором их две.

Штатная сумма, назначаемая к ежегодному отпуску на новую лабораторию Байера, превышает тысячу талеров. Назначение это показывает размер средств, которые в Западной Европе считают нужным для лабораторий, и при этом нельзя упускать из вида, что за исключением грубых горючих

материалов — дерева и угля, все остальное стоит там почти в половину против нашего: бо́льшую часть вещей мы принуждены выписывать из-за границы и платим при этом за перевозку почти то же, что стоят сами вещи, и при этом особенно замечательно то, что несмотря на пропуск заграничных вещей без вскрытия на таможне, значительную часть наших издержек при их выписке составляют таможенные расходы.

В Гейдельберге, куда я отправился из Берлина, в известной мне со времени первой поездки лаборатории Бунзена, я познакомился на деле с новым открытием Бунзена и Кирхгофа — спектральным анализом.—Новый большой снаряд, устроенный для этих опытов, дозволяет наблюдать в одно и то же время и сравнивать один с другим спектр испытуемого тела и спектр, произведенный чистым веществом, составляющим реагент. В то же время между обоими спектрами видно отражение скалы [3], позволяющей определять место светлых линий.

В Бельгии, куда я отправился из Гейдельберга, весьма интересна была для меня собственная лаборатория профессора Стаса в Брюсселе и лаборатории проф. Кекуле и Донни в Генте. Первая не велика, но едва ли существует другая, обладающая снарядами, настолько приспособленными к самым точнейшим исследованиям, и такими количествами совершенно химически-чистых веществ. Те и другие служат Стасу при его замечательных исследованиях над весом пая элементов.

Оставаясь в Генте несколько дней, я имел случай следить за работами и даже сделать кое-какие пробы. Для учащихся строится здесь новая обширная химическая лаборатория.

В технической лаборатории Донни интересна небольшая машина, действующая, вместо пара, взрывами смеси светильного газа с воздухом и дающая при этом замечательно большое количество тепла.

Из Бельгии, из Гента я переехал в Париж. Говорить что-либо собственно о лабораториях парижских, уже известных мне по первому моему путешествию, я считаю лишним; замечу только, что посещение их и заседаний химического общества

доставляло мне не мало случаев к ознакомлению с результатами различных новых работ и к интересным разговорам, выяснявшим различные воззрения на современные теоретические понятия в химии.

Воззрения эти преимущественно интересовали меня во все время моего пребывания в чужих краях, и лучший случай к ознакомлению с ними, кроме Парижа, доставило мне собрание немецких врачей и натуралистов в Шпейере. Я не буду говорить о его подробностях: неудачные общие собрания, за исключением того, в котором Вирхов говорил о пользе и значении естественных наук в воспитании, интересные заседания отделений, прогулки, обеды — все шло по обыкновению своим чередом. Но тогда преимущественно, когда кончалась официальная деятельность съезда, составлялись частные сборища специалистов и возникали в них толки, прения, часто более интересные и полезные чем все заседания.

Нам чужестранцам особенно ярко бросается в глаза одна черта немецких съездов,— черта, настолько странная, что я не могу умолчать о ней; это стремление к выражению своей национальности при каждом удобном случае. В самом деле, здесь приходится слышать фразы в роде следующих: «мы не только натуралисты, но немецкие натуралисты» или «мы разрабатываем немецкую науку», и невольно удивляешься, недоумевая о том, какие понятия желают уложить в эти фразы их авторы. После этого последовательно будет, пожалуй, заговорить не просто о законах природы, но о законах немецкой природы! И нет сомнения, что эта гипертрофия национального чувства не мало вредит германцам: она заставляет их недостаточно признавать каждую чужую народность, она рождает чувства не только национальности германской, но и неудобосоединяемых ближайших национальностей, Гессенской, Гомбургской и проч.

Я сказал выше, что ознакомление с различными научными воззрениями особенно занимало меня, и в самом деле, в высшей степени интересно взглянуть поближе на то, как в настоящее

время различные химики относятся к своей науке.—Многочисленность работающих, неусыпная деятельность в лабораториях дают беспрерывно массу новых наблюдений, так что теория не успевает перерабатывать их и остается позади фактического развития науки. Мало того, в рамку старых, привычных теорий эти факты не укладываются и ждут своих Лорана и Жерара[4], чтобы слиться в одно стройное целое; между тем, каждый специалист, не чуждый теоретических стремлений, чувствует недостаточность старых взглядов,— необходимость обобщений, а не находит довольно сил, чтоб совсем отрешиться от устаревшего, на место которого еще ничего вполне развившегося не выработалось. Это переходное положение науки нашей рождает массу частных теоретических воззрений и различных способов означать их, оправдывающих выражение одного из химиков, сказавшего, что ныне почти каждый пишет рациональные формулы по-своему *[5]. Между тем, мне кажется, все эти воззрения, часто даже и те, которые с первого взгляда кажутся совсем расходящимися, заключают много сходного; и если отделить от них ту особую окраску, которую придает им личность их автора, да откинуть упорство, вызываемое авторским самолюбием, то сходство это всплывает наружу; объясняется же оно легко и просто тем, что существует толпа фактов, необходимо влекущих каждого к одним и тем же выводам.— Этим условливается то обстоятельство, что не редко трудно бывает добраться, где лежит начало определенного воззрения: обыкновенно оно выражалось с разных сторон, являлось отрывками мало-по-малу, по мере накопления фактов и долго созревало до получения окончательной определенной формы.

Прежде чем перейду к изложению того, что, мне кажется, представляет до известной степени свод господствующих взглядов, я позволю себе сказать несколько слов о замечательнейших западных специалистах. В старейшем слое их заметны две категории, обе состоящие из людей, приобретших своими заслу-

* Kekulé A., Ueb. einige organ. Säuren, Z. f. Ch., *1861*, 621.

гами справедливую знаменитость: к одной причислить можно тех, которые, как Либих и Мичерлих, уже упокоились на своих лаврах и дают науке изредка новые факты, не отыскиваемые ими, но попадающиеся им. Они интересуются теперь скорее приложениями химии, чем чистой наукой, и согласно сказанным однажды словам Либиха, что занятия теорией хороши для молодых людей, предоставляют ее новому поколению. Вторая категория старейшего слоя заключает специалистов, усердно продолжающих работать; эти также не много заботятся о теории, но своими работами, наблюдениями, идеями продолжают обогащать известные отделы науки; таковы Бунзен, Велер, Шеврель, Стас и проч.

Ко второму слою химиков, младшему в сравнении с первым и весьма разнообразному, можно причислить всех остальных. Здесь есть люди, уже высоко стоящие по своим ученым заслугам, есть и такие, которые лишь недавно выступили на химическое поприще, есть ученики знаменитой в прошедшем гиссенской школы и ученики их самих. Большинство этих химиков, несмотря на различие возрастов и положений, связано между собою сходством научных стремлений; почти все они занимаются преимущественно органической химией, как наиболее интересной и наиболее обещающей для теории в настоящее время.

Главная цель их работ — обобщение или подтверждение и опровержение известных теоретических воззрений.

Одни из них, как напр. Гоффман, Вюрц, опытные и хладнокровные, настоящие испытатели природы, не увлекаясь теориями и обращаясь к ним лишь изредка, для того чтоб удержать увлечение других, ставят факт на первом месте; их уменье работать, их светлый взгляд дают им возможность беспрерывно обогащать науку капитальными открытиями. Открытия эти они умеют истолковывать, обобщать так, что факты сами говорят за себя и, так сказать, служат скелетом, который в мыслях каждого невольно облекается в кровь и плоть ясных и, хотя не высказанных вполне автором, но определенных теоретических воззрений. Другие, как Штреккер, Канницаро,

Пириа, Франкланд, Грис, Перкин и Дуппа, идут вслед за первыми и заслуживают более или менее почетное место в науке. Третьи — Бертело, Пастер, Сен-Клер-Девилль, проложили новые пути и далеко успели уйти по ним: изыскания Пастера над молекулярною диссиметриею, над брожениями и самозарождением,— Девилля над различными состояниями бора и кремния, над плотностью паров при возвышенных температурах и проч. дали факты, принадлежащие к числу важнейших открытий нового времени. Что же касается до многочисленных синтезов органических веществ, осуществленных Бертело, до его опытов, показавших значение времени и количеств тел в реакциях, то огромное значение их для науки слишком понятно для того, чтобы нужно было распространяться о нем. Однажды Бертело, на вопрос мой, каким образом дошел он до своих оригинальных способов образования того или другого вещества, отвечал: «c'est en pensant» [6], и в самом деле, читая изложение его работ, часто приходится удивляться своеобразному ходу могучей мысли, приведшей его к тому или другому открытию, кажущемуся с первого взгляда совершенно неожиданным. Бертело, поборник эмпиризма, реакционер в науке и, как обыкновенно бывает с оппозиторами, слишком далеко увлекается своим отрицанием теорий; указывая на соотношения между продуктами разложения веществ и способами их синтетического образования, он в то же время отказывается выражать эти соотношения в формулах и не хочет истолковывать их. Не значит ли это добровольно отказываться от шага вперед?

Далее встречаем мы химиков, разрабатывающих теорию по преимуществу. Здесь на первом плане стоит представитель другой оппозиции, соперник Бертело по своеобразности открытий и по некоторым синтетическим опытам,— Кольбе. Отрицая вместе с Бертело воззрения унитарной теории, он остается, до известной степени, верен прежним взглядам и, в противоположность Бертело, ставит теорию впереди своих замечательных опытов. Выступив сначала под знаменем консерватизма, он невольно покорился смыслу современных фактов и принужден

был, хотя отчасти, признать истины, выработанные унитарным воззрением. Увлекаясь сам в одну сторону, Кольбе мешает увлечению последователей Лорана и Гергардта, и наука должна быть ему благодарна не только за его прекрасные открыия, но и за то, что он противодействовал полному отрицанию возможности познать строение химической частицы.— В самом деле, в настоящее время мы беспрестанно встречаемся с фактами, доказывающими возможность судить о химическом отношении элементарных паев внутри сложных тел, и нередко последователи унитарной теории сами говорят о нем, но еще как-то не решаются приложить воззрение это всюду, где оно может иметь место. В то же время, а иногда и у тех же авторов, почти рядом с намеками на такое воззрение, попадаются оговорки относительно значения рациональных формул; «эти формулы»,— пишут они, вслед за Гергардтом,— «выражают лишь реакции»[7]. «Рациональные формулы», говорит напротив Кольбе, «выражают конституцию веществ, и она условливает способность их к тем или другим превращениям». Оба лагеря считают свои взгляды противоположными, а между тем в сущности они совсем не так далеко расходятся, как сами думают. Первый не может вполне освободиться от влияния идей, не мало сделавших для науки, очистивших ее от балласта многих бесплодных ипотез, но теперь уже устаревающих, второй едва ли думает говорить о строении механическом и скорее разумеет лишь химическое отношение паев, но, в свой черед, не хочет расстаться с дуалистическими привычками настолько, чтоб без предубеждения взглянуть на все, что выработалось под влиянием унитарных идей.

Таковы именно отношения между Кольбе и Кекуле. Научные заслуги этого последнего принадлежат преимущественно области теории; наследник идей Гергардта и Уильямсона [8], ныне замолкшего, он шире разработал эти идеи и пошел далее.— Он указал на современный смысл механических углеродистых типов, на их отношение к атомности элементов, на четырехатомность углерода и способность его паев соединяться между

собою, основал на этих последних истолкование атомности остатков и дал очерк тех воззрений, которые развились ныне в так называемое учение о пределах органических соединений. В одно время с Кекуле и независимо от него, но в форме, менее убедительной, выразил те же понятия Купер. Меньшей, в сравнении с упомянутыми, заслугой Кекуле, считаю я его содействие развитию смешанных типов. Типы эти, принимаемые также замечательным молодым английским ученым Фостером, не могут считаться ясным и удобным способом построения рациональных формул и вероятно не будут долговечны. К тому, что высказал Кекуле, как и почти ко всем теоретическим воззрениям, применяется замеченное выше: зачатки многого из того, о чем говорит он, уже существовали, но оно выражено им определеннее, осязательнее.

С другой стороны, те же идеи впоследствии развивались и самим Кекуле и другими химиками, причем обыкновенно каждая личность вносила в них свой особенный оттенок. Так, Кагур (а у нас Менделеев) изложили пространнее взгляд на пределы и первый подкрепил его результатами своих прекрасных работ. Замечательные исследования Вюрца и Лауренцо над полигликолами и т. п. дали для составных тел примеры усложнения, напоминающие скучивание, если можно так выразиться, паев углерода и вместе уяснившие многое относительно состава минеральных веществ.

Наконец, нельзя пройти молчанием и заслуги тех химиков, которые старались своими опытами развить по возможности следствия уже известных теорий; таковы интересные открытия Кариуса, Гейнца, Бейльштейна и проч.

Я уже сказал выше и повторю опять, что все, даже и противоположные, повидимому, воззрения приводятся к одному итогу, когда без предубеждений, откинув несущественное, примемся за сравнение идей, лежащих в основании их. Этот итог, эти общие идеи, представляющие естественный вывод из современного фактического развития науки, будут, мне кажется, понятия об атомности или лучше — о количестве

и свойстве сродства паев и о том, что называю я химическим строением. В самом деле, к ним приводят более или менее и те теоретические воззрения, которые уже переданы их авторами на суд химической публики, и те взгляды, которые, хотя и не печатаются, но почти у всякого есть в запасе для себя самого и с которыми удалось мне познакомиться из разговоров. Замечу также, что мысль о сходстве основных идей, кроющихся под различными оболочками, начинает, кажется, возникать более и более, но, как обыкновенно бывает, не со всех сторон остаются благодарны посредникам за их хладнокровные примиряющие воззрения. Таково именно положение д-ра Эрленмейера и его органа гейдельбергского журнала Zeitschrift für Chemie und Pharmacie. Едва ли я ошибусь, однако, если предскажу в недалеком будущем слияние спорных воззрений и освобождение их от своеобразных костюмов, в которые они пока еще одеты и которые нередко закрывают внутреннее содержание, их действительный смысл.

Естественность, необходимость теоретических выводов, вытекающих из фактического развития науки, объясняют и то обстоятельство, что все воззрения, встреченные мною в Западной Европе, представляли для меня мало нового. Откинув неуместную здесь ложную скромность, я должен заметить, что эти воззрения и выводы, в последние годы, более или менее уже усвоились в казанской лаборатории, не рассчитывавшей на оригинальность; они сделались в ней общим ходячим достоянием и частью введены были в преподавание.

Встретившись в них с старыми знакомыми, подчас несколько облеченными в новую форму и притом с притязанием на новость и самостоятельность, я счел не лишним изложить печатно то, что, мне кажется, представляет свод идей, лежащих в основании общераспространенных теоретических взглядов и вместе выражение их, очищенное, насколько я сумел, от всего побочного. Изложение это составило помещенную выше статью «о химической структуре»[9], читанную мною в одном из заседаний в Шпейере. Вслед за ней, я развиваю здесь некоторые

следствия, вытекающие из одного вкратце выраженного в ней положения, касательно сродства многоатомных элементов и в особенности углерода [10]. Здесь, прежде всего, я должен заметить, что различие единиц сродства, о котором я говорю, довольно близко совпадает с тем воззрением на различие паев водорода в органических соединениях, которое высказано было г. Соколовым * [11]. Разница в том, что, с моей точки зрения, это различие сродства условливает химическое значение не одного водорода, но каждого какого бы то ни было пая, входящего в соединение с многоатомным телом. Само собою разумеется, что в различии единиц сродства я отнюдь не вижу единственной причины, условливающей химический характер составных частей сложного тела, но считаю этот последний, как и выражено в статье о химической структуре, функцией от всех индивидуальных свойств каждой элементарной составной части.

Прибавлю еще, что в последнее время подобные мысли развиты были до некоторой степени Эрленмейером **. Я не сомневаюсь, что этот ученый самостоятельно и необходимо должен был дойти до выводов, одинаковых с моими, в силу того хода мыслей, который составляет неотразимое следствие хладнокровного обсуждения современных фактов и ведет к заключениям, одинаковым в сущности; но не могу не заметить, что статья его написана позже заседаний в Шпейере, позже наших многочисленных свиданий и разговоров, и что, следовательно, я имею право защищать пред ним старшинство моей идеи. С другой стороны необходимость сходства выводов и всегдашняя постепенность развития новых взглядов, делающая, как я сказал выше, затруднительным отыскивание начала воззрений, объясняет отношения развиваемых мною понятий к взглядам г. Соколова и естественно отклоняет меня от всякого притязания на полную новость и оригинальность.

* Горный журн., *1859*, 361.

** Z. f. Ch., *1862*, 30.

В. В. МАРКОВНИКОВ [12]

К ИСТОРИИ УЧЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ[13]

Zeitschrift für Chemie, 1865, (N. F.), *1*, 280—287

Представления об атомности элементов возникли из оставленного ныне учения о типах Жерара [14].—Эти представления являются основой всех современных теоретических рассуждений, между прочим, также и защищаемого проф. Бутлеровым учения о химическом строении молекул. Наряду со значительным сходством основных принципов, на которых основываются новейшие теоретические рассуждения, в них встречаются все же некоторые существенные разногласия, одно из которых заключается во взглядах, касающихся различия единиц сродства полиэквивалентных [15] атомов. В то время как некоторые химики считают необходимым принять это различие, другие полагают, что оно является мало оправданным и что сначала необходимо постараться со всей последовательностью провести другую гипотезу, служащую для объяснения конституции химических соединений. Эта последняя гипотеза касается в основном вопроса о том, каким образом связаны отдельные атомы в молекуле и какое влияние эти атомы взаимно оказывают на их химический характер; это — теория о пунктах приложения химических сил сродства элементарных атомов и о химическом строении молекул. Оба взгляда близки друг к другу[16], и несомненно надо отдать честь Кольбе, который впервые высказал существенную для обеих точек зрения идею о пунктах приложения сродства и тем самым дал первый толчок одному из важнейших направлений современной химии. Однако, несмотря на сходство в принципе, обе теории в своем дальнейшем развитии не

совпадают: кроме половинной величины атома для O, S и т. д., Кольбе, говоря о внутри- и внерадикальном кислороде угольной кислоты и т. д., повидимому, допускает различие единиц сродства карбонила ($C_2 = C$)[17]; он полагает далее, что в некоторых случаях необходимо считать углерод трехатомным [18], тогда как Бутлеров все это считает недопустимым. Необходимость суждения о химическом строении, на что Бутлеров указывал уже более трех лет тому назад, признана в настоящее время со многих сторон, чему имеется ряд доказательств в новейшей химической литературе *, при этом, однако, выражение «химическое строение» едва ли всегда сохраняет свое значение, первоначально приданное ему Бутлеровым. Наряду с Бутлеровым это выражение употребляет главным образом Гейнц (Ann., 1864, *132*, 21), и действительно все данные им формулы, если рассматривать их с точки зрения химического строения Бутлерова, соответствуют взглядам последнего на химическую природу соединений. Недавно Гейнц опубликовал свои взгляды на химическое строение [20]. Ввиду того что я разделяю бо́льшую часть взглядов Бутлерова, я считаю нужным отметить, что данное Гейнцем определение химического строения не совсем соответствует значению, которое было первоначально придано этому слову. Бутлеров не раз старался разъяснить это значение в своих теоретических статьях[21] и в своем новом труде («Введение к полному изучению органической химии», 1-й выпуск, Казань, 1864, на русском языке); поэтому я считаю здесь излишним еще раз возвращаться к этому предмету. Однако я должен подчеркнуть, что в то время как Гейнц *в своем*

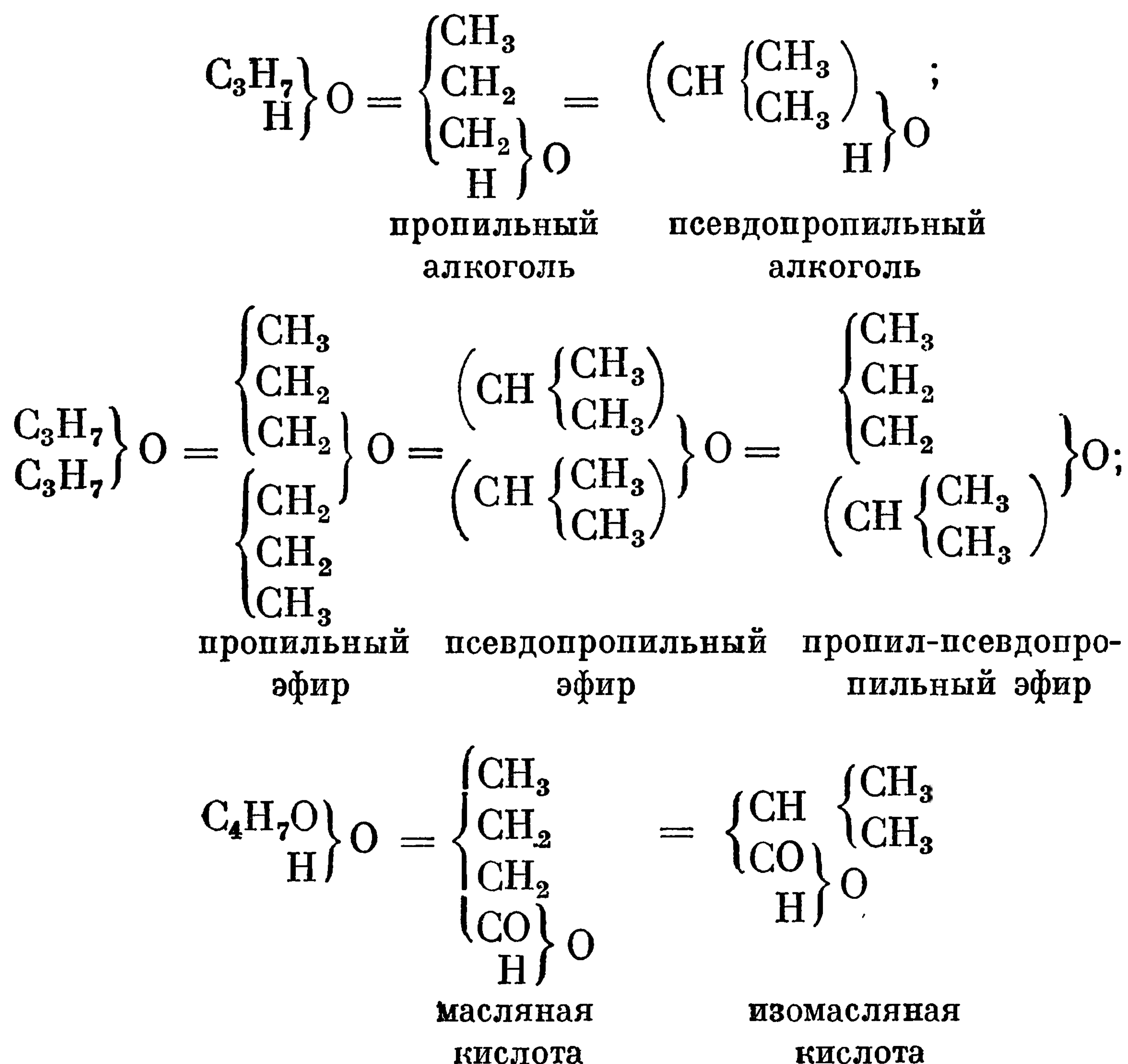
---

* В качестве примера я хочу привести лишь слова Вюрца из его работы об атомности элементов (Bull. Soc. chim., октябрь 1864, (N.S.), *2*, 252): «В химических соединениях важно рассматривать роль, которую играют элементы, и особенно многоатомные элементы, служащие связью в молекуле, *соединяя ее различные части*». Одновременно следует заметить, что различие между атомами с четным и нечетным числом единиц сродства, принятое Уильямсоном (там же, 287), отмечено уже Бутлеровым в его статье «О химическом строении» [19].

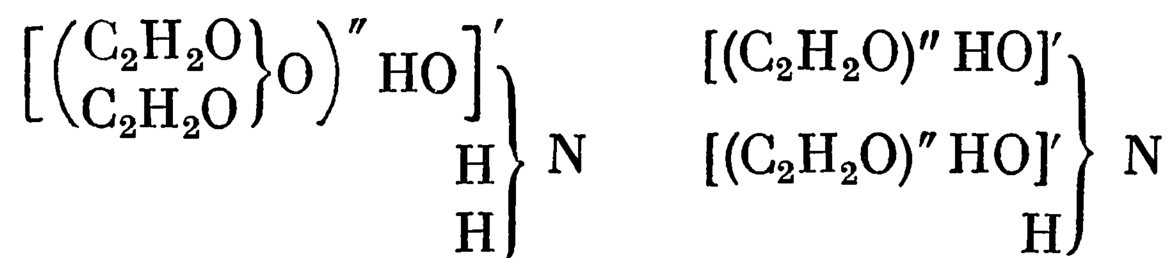
определении совершенно оставляет без внимания атомность элементов, Бутлеров считает атомность основным принципом, на котором основываются все рассуждения о химическом строении. Гейнц хочет видеть в химическом строении «свойство химических соединений, которое они приобретают в силу относительного *удаления* их атомов друг от друга», и полагает, что его формулы дают «приблизительную картину *расположения* атомов» в соединениях; Бутлеров же говорит только о *химической* связи элементарных атомов и в данный момент оставляет под вопросом все рассуждения об их расположении в пространстве. Следовательно, с точки зрения Бутлерова, об удалении атомов друг от друга и их расположении не может быть речи. Впрочем, трудно поверить, что теоретические рассуждения Гейнца не стоят ни в какой связи с доводами атомности; оставив этот принцип в стороне, нельзя было бы понять ни более или менее тесной связи элементарных атомов в сложных радикалах, ни причины, связывающей эти радикалы. Ввиду того что по определению Гейнца под химическим строением следует подразумевать только совокупность некоторых уже известных фактов, относящихся к химическому соединению, то совершенно непонятно, каким образом с его помощью можно предсказать существование различных новых веществ и заранее определить их свойства. Между тем, как известно, суждение о химическом строении (в духе Бутлерова) уже оказало услуги науке и в будущем, без сомнения, также не мало поможет выяснению проблемы изомерии — одного из основных вопросов современной химии. В самом деле, принцип химического строения позволил более строго определить два, до сего времени мало разграниченных понятия — об изомерии и метамерии. Тот факт, что определение этих понятий, данное Берцелиусом [22] и до сего времени встречающееся в учебниках, стало неудовлетворительным, подтверждается в достаточной мере хотя бы введением новых выражений, как, например, *абсолютная изомерия* (Гейнц [23]) или *химико-физическая изомерия* (Кариус[24]). Пользуясь принципом химического строения и обозначив

непосредственно связанные между собой атомы углерода как *углеродное ядро*, я считаю возможным дать для изомерии и метамерии следующие определения, с которыми согласен и Бутлеров[25]: *изомерными* являются те эмпирически одинаково составленные молекулы, *углеродное ядро или отдельные углеродные ядра которых содержат одинаковое число атомов углерода и соединены с одним и тем же числом одинаковых эквивалентов (единиц сродства) других элементов, но эти последние различно распределены по отношению к отдельным атомам углерода каждого углеродного ядра*; *метамерны* те молекулы, *которые заключают углеродные ядра, различные по количеству углерода или соединенные с неодинаковыми эквивалентами.*

Изомерны, например, следующие вещества:



Метамерны не только такие вещества, как, например, уксусная кислота и муравьинокислый метил или уксуснокислый метил и муравьинокислый этил, но и



дигликоламинокислота и дигликоламидокислота [26],

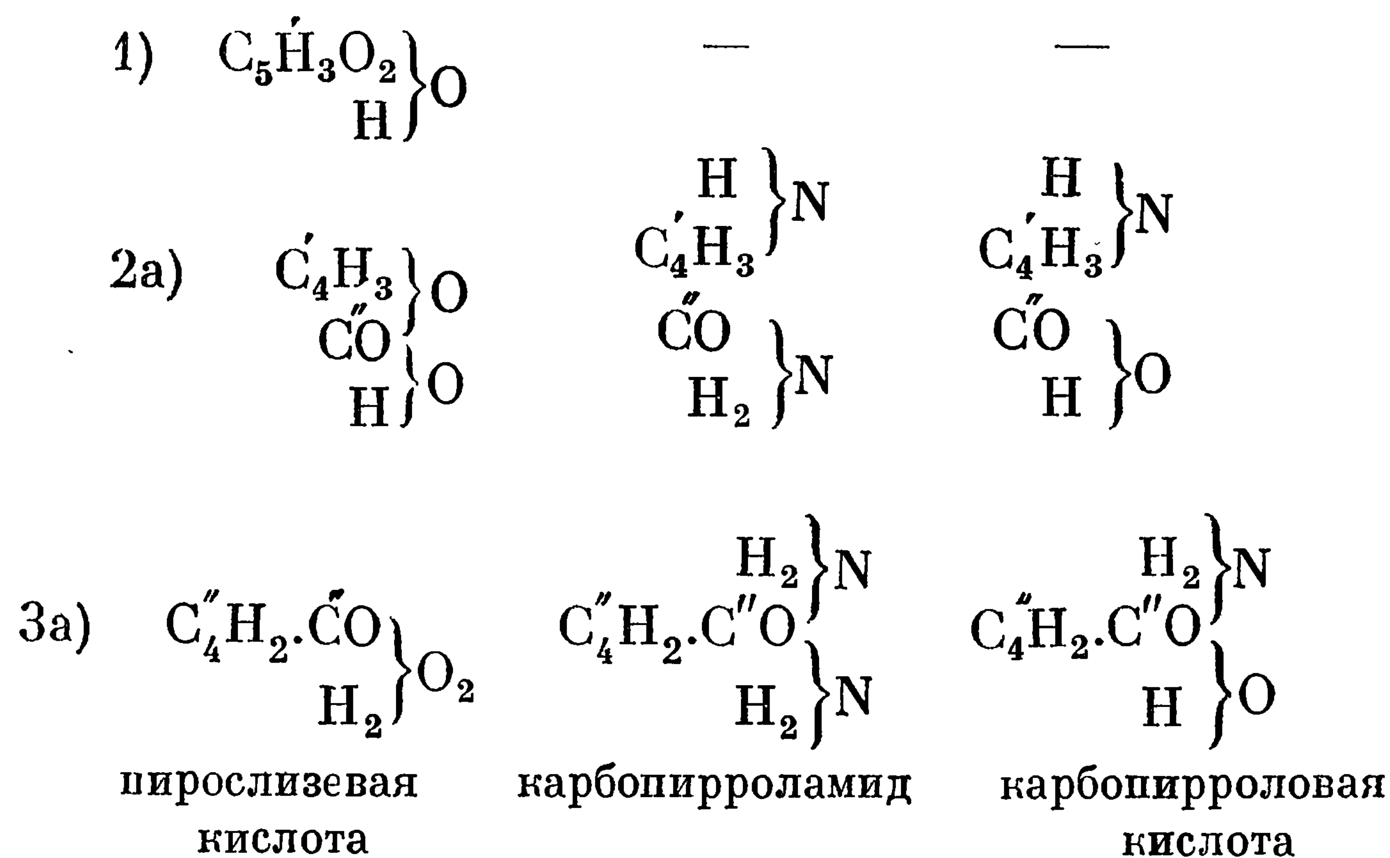
а также этилгликоламид и этилгликокол[27], или гликокол-этильный эфир и этоксацетамид. Можно заметить, что некоторые из соединений, которые Гейнц называет *абсолютно изомерными*, по моему определению должны быть обозначены как метамерные, что, как мне кажется, подтверждается поведением этих веществ. Дело в том, что эти абсолютно-изомерные молекулы Гейнца уже при простых расщеплениях дают различные продукты; вещества же, которые ведут себя таким образом, до сего времени всегда считались *метамерными*. Напротив, те соединения, которые я называю изомерными, будут при аналогичных превращениях всегда давать между собой изомерные или частично идентичные продукты, пока их углеродные ядра сами остаются незатронутыми.

Совершенно очевидно, что следствия, которые я здесь привожу, не могут быть выведены из понятия, выраженного Гейнцем в его определении химического строения. Гейнц говорит далее (там же): «Заслуга Бутлерова заключается в том, что он впервые применил название „химическое строение“. Особенно значительной эту заслугу, правда, назвать нельзя и т. д.». По поводу этого я считаю необходимым заметить, что введение выражения «химическое строение» само по себе вряд ли могло бы считаться заслугой, если бы с ним не были связаны некоторые достижения, важные для теории нашей науки. Каждый, кто внимательно читал теоретические статьи Бутлерова, вряд ли сможет отрицать, что настоящая его заслуга заключается в том, что он

сумел последовательно применить принцип химического строения и старался всегда строго проводить в жизнь все следствия, которые из него могут быть выведены. Это позволило Бутлерову распознать некоторые непоследовательности и противоречия в теоретических рассуждениях других химиков [28].

Я не хочу вместе с Гейнцем упрекнуть Кекуле в том, что он не принял выражения «химическое строение»; однако тот факт, что Кекуле высказывается об этом выражении в несколько своеобразной, как говорит Гейнц (там же, стр. 27) форме, поражает меня тем более, что некоторые убеждения Бутлерова, приобретенные им в результате своих рассуждений о химическом строении, повидимому, разделяет также и Кекуле. В своей статье «О различных способах объяснения изомерии» (Z. f. Ch., *1863*, 500)[29] именно Бутлеров пытался показать нецелесообразность типов, особенно смешанных, а также связь между взглядами Кольбе и Кекуле. И вот в вышедшем позднее 2-м выпуске 2-го тома учебника Кекуле [30] смешанных типов уже нет, и Кекуле, не упоминая о сказанном по этому поводу Бутлеровым, говорит здесь (2-й том, стр. 247 и 249) о формулах Кольбе почти то же самое, что и Бутлеров [31]. Если, с одной стороны, прочесть следующие слова Кекуле (стр. 245): «в этом учебнике постоянно отдавалось предпочтение одному роду рациональных формул, а именно тому, который включает взгляды о способе соединения составляющих молекулу атомов, вытекающие из теории атомности элементов», и, с другой стороны, учесть, что первая часть учебника Кекуле появилась уже четыре года тому назад, то приходится предположить, что Кекуле уже раньше принял и всюду последовательно применял принципы, которые Бутлеров подразумевает под именем «химического строения». Одновременно приходится удивляться тому, что Бутлеров был вынужден еще раз повторить и дать новое название положению, уже ясно и отчетливо там высказанному. Однако уже сам Бутлеров в своей вышеупомянутой статье доказал в достаточной степени, что это не так, а ниже я надеюсь показать, что принцип химического строения, на который намекается в приведенных словах Кекуле,

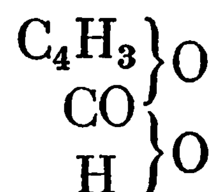
не находит последовательного применения и в последнем выпуске его учебника. Для одного и того же соединения в смысле химического строения, очевидно, может существовать только одна действительно рациональная формула. Однако у Кекуле, несмотря на то, что он, как ему кажется, «отдал предпочтение только одному роду рациональных формул»,— мы находим две рациональные формулы, например, для сероцианистого аллила (Lehrb., II, S. 272) $\left.\begin{matrix} CS \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} N$ и $\left.\begin{matrix} CN \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} S$, которые явно представляют собой два различных «способа соединения атомов, составляющих молекулу». Другой пример мы находим дальше на стр. 408 и 409 того же тома, где Кекуле придает производным пирослизевой кислоты[32], наряду с другими, следующие различные формулы:



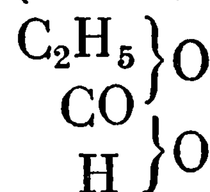
С точки зрения химического строения различие рациональных формул может проявляться двояко: либо одна формула детализирована больше, а другая меньше, т. е. одна формула выражает способ соединения атомов в молекуле менее полно, чем другая, однако сам способ соединения всегда остается одинаковым, либо две рациональные формулы выражают два различных способа соединения атомов. Последний случай

имеет место главным образом тогда, когда природа данного соединения слишком мало исследована и, кроме того, существует сомнение относительно химического строения этого соединения. В этом случае, однако, соединению может в действительности соответствовать все же только одна формула. Предположение, что формулы Кекуле выражают различие этого последнего рода, нельзя будет допустить, если принять во внимание обе приведенные выше формулы для сероцианистого аллила и различные другие формулы, которые нетрудно найти в первом томе учебника. Эти формулы отчетливо свидетельствуют о том, что Кекуле, применяя типическую форму написания, также до известной степени придерживается еще взглядов типиков на значение рациональных формул в соответствии с положением: «*рациональные формулы являются только формулами превращения, но не формулами конституционными*» (Lehrb., I, S. 157). Что это действительно так, совершенно отчетливо показывают две предложенные Кекуле формулы цианамида (Lehrb, I, S. 177), которые уже обсуждал Бутлеров (Z. f. Ch., *1863*, 506) [33]. Если мы вернемся теперь к формулам производных пирослизевой кислоты и, соответственно сказанному Кекуле, будем рассматривать их в качестве формул, поясняющих способ соединения атомов (формул химического строения), то тотчас же станет очевидным, что формулы 1 и 2 пирослизевой кислоты можно считать выражающими одинаковый способ соединения атомов углерода только в том случае, если заранее известно, что они принадлежат одному и тому же веществу. В противном случае пришлось бы предположить, что формула 2 представляет две группы, углерод которых, как и в этилугольной кислоте, связан только посредством атома кислорода.

Формула 2
пирослизевой кислоты [34]

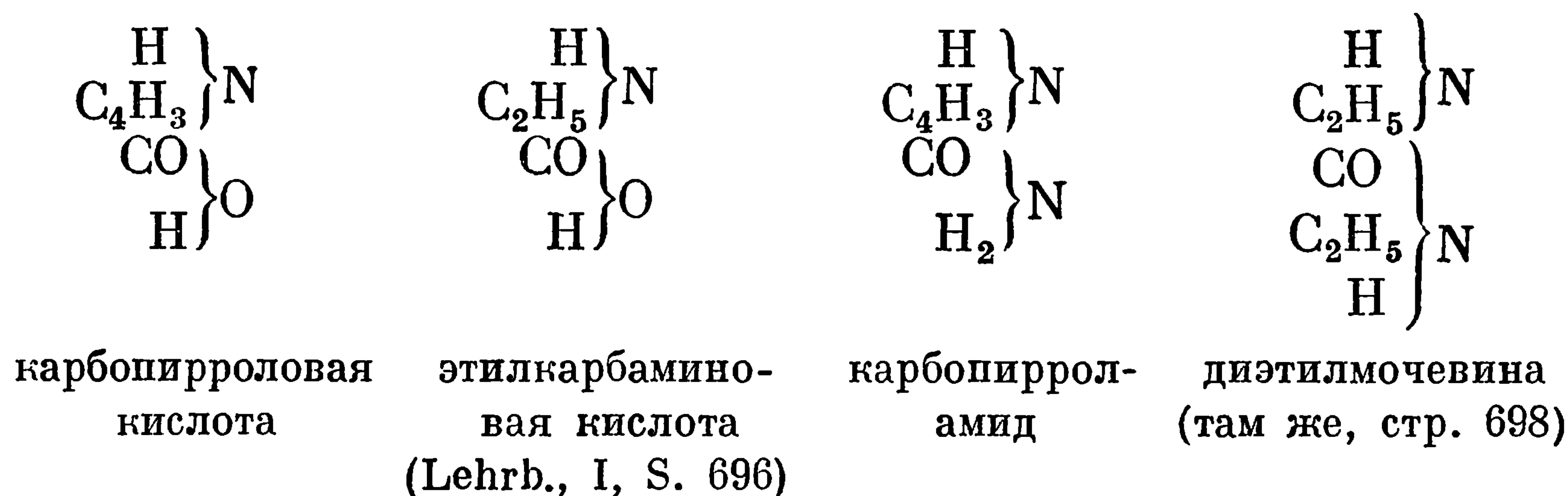


этилугольная кислота
(Lehrb., I, S. 717)



Как же следует понимать слова Кекуле (Lehrb., II, S. 245): «в качестве типического кислорода всегда рассматривается тот кислород, который связан с углеродом только одной из двух своих единиц сродства»?

Такими же двусмысленными кажутся формулы 2 карбопирроловой кислоты и карбопирроламида:



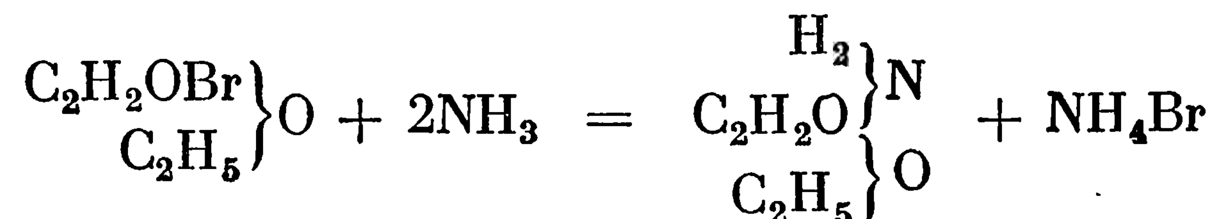
карбопирроловая кислота; этилкарбаминовая кислота (Lehrb., I, S. 696); карбопиррол-амид; диэтилмочевина (там же, стр. 698)

Согласно формулам Кекуле, пирослизевая кислота и этилугольная кислота, карбопирроловая кислота и этилкарбаминовая кислота, карбопирроламид и диэтилмочевина вполне аналогичны, однако они, как известно, принадлежат к совершенно различным классам соединений. Между тем, с точки зрения химического строения, различие этих веществ может быть легко определено, хотя Кекуле и считает, что эта точка зрения ему давно известна. Сам Кекуле безусловно не мог бы отрицать этого различия, однако, когда он пишет вышеприведенные формулы, он, повидимому, не придерживается своего собственного правила, выраженного в следующих словах (Ann., 1864, *130*, 28 и 29): «если для некоторых случаев пользуются известным принципом, то надо применять тот же принцип для всех аналогичных случаев». Применение попеременно то одного, то другого принципа, когда дело касается действительно аналогичных случаев, кажется мне нелогичным [35].

Отмеченная Гейнцем своеобразная манера, с которой Кекуле говорит о химическом строении, повидимому применяется последним также и в его учебнике по отношению к современным теоретическим взглядам других химиков. По крайней

мере, читая рассуждения Кекуле по поводу рациональных формул (Lehrb., II, S. 246), создается впечатление, что все возникшие за последние годы идеи о соединении атомов в молекулах высказаны впервые самим Кекуле. В научной статье такой прием, пожалуй, был бы безвреден. На основании же учебника учащийся должен будет считать одного Кекуле основателем современных взглядов, касающихся способа соединения атомов. Между тем эти взгляды не являются, как унитарная система, созданием одного человека; они стали нам ясны благодаря усилиям многих химиков и постепенно завоевали себе в науке почетное положение, причем среди этих химиков Кекуле несомненно занимает одно из самых значительных мест.

Ввиду того что Гейнц в вышеуказанной работе говорит об этильном эфире гликокола $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}N\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и в связи с тем, что я выше упоминал об этом веществе, я хочу в заключение сообщить о сделанном мною опыте его получения. Я подверг эфирный раствор бромоуксуснокислого этила действию сухого аммиачного газа, который обильно поглощался с разогреванием и выделением бромистого аммония. Выпарив раствор, я получил некристаллический остаток, который при 100°, по всей видимости, подвергался медленному разложению. При этом появился запах уксусноэтильного эфира, и вещество потеряло свою способность растворяться без остатка в эфире. Будучи занят другими опытами, я не изучил эту реакцию подробнее и не оставляю за собой право заниматься ею в дальнейшем. В связи с тем, что реакция шла совершенно гладко, я считаю возможным принять, что она протекала в направлении, выраженном нижеследующим уравнением:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_2OBr\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}N\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NH_4Br$$

А. М. БУТЛЕРОВ

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ПОЕЗДКЕ ЗА ГРАНИЦУ в 1867 — 1868 гг.

Выписка из протокола заседания Совета Казанского университета 3-го марта 1867 г.

Известия Казанского университета, 1867, *3*, 148—153

Слушали:

Ст. 16. Донесение физико-математического факультета, от 15 минувшего февраля за № 9, о том, что г. ординарный профессор химии А. М. Бутлеров обратился в факультет с представлением следующего содержания: «Осмеливаюсь обратиться к факультету с покорнейшей просьбой ходатайствовать об отправлении меня за границу на 10 месяцев, с 1 августа текущего года по 1 июня будущего 1868 года. Поездку эту я желал бы совершить: 1) для свидания с заграничными химиками и посещения ученых собраний, напр. съезда немецких врачей и натуралистов и заседаний Парижского химического общества, из которых главные происходят в течение зимнего семестра. Обмен идей, вызываемый такими свиданиями, составляет, как факультету известно, одну из существенных потребностей для специалиста, облегчающих ему возможность идти наравне с развитием науки. Для химика, как лица, имеющего дело с наукой, находящейся в развитии чрезвычайно быстром,— эта потребность особенно ощутительна; 2) для посещения лабораторий с целью наглядного ознакомления с различными новыми приемами, которые, в большинстве случаев, не описываются подробно в ученых статьях, между тем как от знакомства с ними зависит нередко успех производимых работ; 3) для того, чтобы два или три более суровые месяцы года провести в теплом климате и отдохнуть от лабораторных занятий, которые причинили мне, около трех лет тому назад, воспаление

ветвей дыхательного горла, поведшее за собой постоянный грудной катарр. Путешествие это дало бы мне, кроме того, возможность с большим удобством заняться редактированием немецкого перевода моего учебника органической химии, которого издание будет начато в непродолжительном времени одним из лейпцигских книгопродавцев, и приобрести для лаборатории университета те из необходимых снарядов и материалов, которых нельзя иметь в России. Относительно первой из указанных выше причин моего ходатайства я считаю необходимым представить более подробные объяснения. Во время последнего пятимесячного пребывания моего за границей в 1861 г., мною была напечатана и прочтена на съезде немецких врачей и натуралистов статья «О химическом строении веществ» [36]. По возвращении, в моем отчете о поездке, я высказал по поводу ее между прочим следующее: «все, даже и противоположные, повидимому, воззрения приводятся к одному итогу, когда без предубеждений, откинув несущественное, примемся за сравнение идей, лежащих в основании их. Этот итог, эти общие идеи, представляющие естественный вывод из современного фактического развития науки, будут, мне кажется, понятия об атомности, или, лучше, о количестве и свойстве сродства паев и о том, что называю я „химическим строением“[37]. С тех пор я постоянно проводил принцип химического строения во всех моих сочинениях и работах. Некоторые его следствия подробно изложены были мною в статье «Об объяснении случаев изомерии»[38], а позже он мною положен в основание моего учебника органической химии. Факты, мною открытые в последние годы, и различные открытия других химиков подтвердили основательность моих воззрений. (Предсказанный мною [39] изомер дигликоламидной кислоты — кислота дигликоламиновая — найдена Гейнцем [40]; существование изомерных предельных углеводородов с определенным заранее строением доказано моими опытами и опытами Фриделя [41], объяснение действия цинкорганических соединений на щавелевые эфиры, которое я дал, основываясь на принципе химического строения,—

подтверждено Франкландом и Дюппа [42] и проч.). Все это не мешает однако многим заграничным ученым недостаточно признавать то участие, которое я принимал в разработке взглядов, делающихся ныне господствующими в науке, и высказывать нередко, как новость, то, что было уже мною говорено [43]. А между тем в то время, когда появилась моя статья о химическом строении, почти все, благодаря различию наружной формы, считали существенно различными взглядами, казавшиеся мне тогда и теперь кажущиеся (взгляды Кольбе и Кекуле), по сущности своей, совершенно сходными. И ныне сами авторы этих воззрений, несмотря на свое передовое положение в науке, едва ли вполне овладели той действительной основой своих воззрений (*оценкой способа химической связи между элементарными паями в частице*), которая уяснена мною пять лет тому назад. Казанской лаборатории удавалось, по крайней мере в последние годы, или обнаруживать, или и фактически доказывать неполную основательность некоторых предположений, высказанных помянутыми учеными (напр. различие оксимэфиловой и метоксиловой кислот и различие кетонов, предполагавшиеся Кольбе, опровергнуты работами гг. Попова [44] и Фатьянова [45], сделанными по моей идее; смешанные типы и то положение, что одному телу могут принадлежать различные рациональные формулы, покинуты Кекуле после того, как появилась моя статья об объяснении изомерии [46]; положение о различии единиц сродства многоатомных паев, необходимость которого при настоящем состоянии науки мною была отвергнута спачала, вопреки мнению Эрленмейсра, теперь оставляется в стороне им самим [47] и проч.). Для лица, посвятившего себя науке, полное признание другими специалистами того, что им действительно сделано, составляет одну из лучших наград и лучшее поощрение к дальнейшей деятельности. Я должен сказать, что высоко ценю такое признание, а лучшим средством для его достижения считаю личное заявление моих воззрений своим собратам по науке. Смею ожидать, что и факультет и совет не индифферентно относятся к положению своих

сочленов в ученом мире. Что касается преподавания химии, то недавний выбор г. Марковникова в доценты позволяет мне сказать с уверенностью, что бо́льшая часть этого преподавания может быть предоставлена, на время моего отсутствия, лицу, вполне достойному. Предполагая, что объем преподавания, на первое время после определения доцента, будет сохранен в нынешних размерах, оно может быть распределено следующим образом: общий курс химии, необходимый для начинающих в физико-математическом и медицинском факультетах, будет читаться в следующем году г. Марковниковым; он же примет на себя руководство в практических занятиях аналитической химией студентов 2 курса; затем чтение специального курса, преподаваемого только студентам естественного разряда, соединенно 3 и 4 курсам, может быть отложено на год, и то, что пришлось бы студентам слушать в 3 курсе, они будут слушать в 4; теми же студентами, которые ныне перейдут в 4 курс, специальные курсы уже выслушаны, согласно прежнему распределению преподавания. Если это поведет к некоторому сокращению объема специальных курсов, то едва ли такое обстоятельство составит заметный ущерб: специальные курсы назначаются не столько для подробного изложения фактов, сколько для того, чтобы показать слушателям те пути, которыми разрабатывается современная наука, а для этой цели достаточно подробное ознакомление с одним из наиболее разработанных отделов. Я осмеливаюсь думать напротив, что как преподавание, так и методы исследований, употребляемые в нашей лаборатории, могут только выиграть от моей поездки. Осмеливаюсь также надеяться, что за мною будет признано право на просьбу, с которой я ныне обращаюсь, и на тот отдых, на который рассчитываю. Право это я основываю: 1) на том, что работал постоянно, как это доказывается напечатанием с 1861 года (времени моей последней поездки за границу) целого ряда статей и книги, 2) на том, что успел подготовить молодых ученых, из которых одному могу передать ныне преподавание химии. В заключение, мне остается выразить просьбу о сохра-

нении мне на время поездки получаемого мною содержания. Самая поездка возможна для меня только при исполнении этого условия, а на исполнение его я осмеливаюсь рассчитывать, если цели, которых я желаю достигнуть, будут признаны не чуждыми интересам моей кафедры». Физико-математический факультет не может не признать несомненных услуг науке и университету, оказанных профессором А. М. Бутлеровым в качестве ученого и преподавателя. Факультету известно также, что усиленные занятия г. Бутлерова вредно действовали на его здоровье, для поправления которого предполагаемая поездка была бы весьма полезна. Желая дать г. Бутлерову возможность лично выяснить пред заграничными химиками право его на главное участие в развитии того направления, которое приняла современная химия, и вместе с тем восстановить силы для дальнейших работ, факультет имеет честь просить ходатайства совета о командировании г. Бутлерова за границу на десять месяцев с 1 августа настоящего года по 1 июня 1868 года. Факультет не сомневается, что личное свидание г. Бутлерова с заграничными учеными и посещение лабораторий должно отразиться весьма выгодно как на преподавании химии в Казанском университете, так и на дальнейших ученых исследованиях, производимых в здешней химической лаборатории. Что касается до преподавания химии в будущем году, то факультет, зная, что он приобретает в г. Морковникове талантливого и усердного преподавателя, одобряет вполне то распределение преподавания, которое указано в представлении г. профессора Бутлерова. **Определено:** Вполне разделяя мнение физико-математического факультета о пользе и необходимости командирования г. ординарного профессора химии А. М. Бутлерова за границу, просить г. Попечителя Казанского Учебного Округа ходатайствовать пред г. Министром Народного Просвещения о командировании г. Бутлерова на срок, указанный в представлении физико-математического факультета.

А. М. БУТЛЕРОВ

ОТВЕТ

Annalen der Chemie und Pharmacie,
1868, *145*, 260—263

Опубликованная в январской тетради этого журнала заметка Лотара Мейера *«К защите»*[48] стала мне известной только теперь. Так как эта заметка, несмотря на свое название, имеет основную задачу обвинить меня в попытке присвоить себе заслуги других[49], и ввиду того, что я ни в какой мере не могу признать за г-ном Мейером права на такое обвинение, так же как и он за мною — на мою рекламацию[50], то я не могу оставить это обвинение без ответа. Отклоняя это обвинение, я должен совершенно определенным образом разъяснить, чтó, на мой взгляд, является действительно моей заслугой.

Как раньше, так и теперь, я далек от того, чтобы не признавать блестящих заслуг Кекуле в теоретической и практической областях нашей науки. Понятие о химическом строении я считаю так же, как и г-н Л. Мейер, следствием установления валентности элементов и, в особенности, следствием впервые найденного и высказанного Кекуле положения о четырехвалентности углерода. Я также думаю, что идея сцепления атомов не могла оставаться чуждой этому исследователю в период, когда он отчетливо разъяснил сцепление типов посредством многовалентных радикалов. Далее я не отрицаю, что высказанные (к сожалению, лишь вкратце) Купером взгляды идентичны с взглядами, получившими в настоящее время почти общее признание, и что предложенные Купером формулы несомненно являются рациональными формулами в современном смысле этого слова, т. е.

конституционными формулами или формулами химического строения.

Однако беспристрастный человек, как мне кажется, не сможет полностью согласиться с тем, что г-н Л. Мейер говорит о последовательном проведении и широком применении найденных положений [51]. Сказанное Л. Мейером в конце его заметки [52] я должен повторить здесь следующим образом: человеку, чьи замечательные научные заслуги никто не может и не собирается оспаривать и которому одному принадлежит честь установления важного положения о четырехвалентности углерода [53], а также создания в определенных важных разделах науки остроумных теоретических взглядов, и вообще так много сделавшему для дальнейшего развития химии,— этому человеку [54] меньше всего следовало бы приписывать *одному* то, что ему принадлежит не иначе, как *наряду с другими*.

К сожалению, Купер был вынужден слишком рано покинуть научное поприще; однако Кекуле, как и другим теоретикам, после установления новых положений предстояло сделать еще один дальнейший шаг: оставив типические воззрения, нужно было поднять новый принцип до уровня единственного путеводителя. Как известно, это произошло не сразу. Здесь, как обычно бывает, выводы из принципа, признанного за научную истину, развивались лишь постепенно, и их широкое применение наряду с последовательным проведением было осуществлено лишь позднее.

В доказательствах тому нет недостатка: наряду с признанием новых положений, в течение ряда лет можно было найти еще многое, что стало либо излишним, либо даже несовместимым с этими положениями. Сюда относятся: применение типов, даже сложных и смешанных (я имею в виду не *типические формулы*, но самые *типы*); сохранение старой точки зрения на значение рациональных формул, согласно которой эти последние являются лишь формулами превращения и для одного и того же вещества кажется допустимым несколько рациональных формул и т. д.

От подобных, не вполне соответствующих новому принципу допущений не всегда были свободны труды Кекуле и *после того* как я изложил свои взгляды на химическое строение и стал рассматривать его как руководящий принцип моих теоретических рассуждений [55].

Таким образом я беру на себя смелость теперь, как и раньше, поддерживать свои притязания на немалое участие в упомянутых выше дальнейших шагах, в последовательном проведении и широком применении нового принципа, и считаю нужным добавить, что то же самое мог бы сделать и Эрленмейер. Что я при этом не придаю значения внешнему виду формул, в достаточной мере очевидно уже из содержания моей более ранней работы «*О различных способах объяснения* и т. д.» (Z. f. Ch., *1863*, 500) [56], и, конечно, не моя вина, если та или другая из опубликованных мною статей, очевидно, осталась неизвестной.

В мои намерения, конечно, не входит доказывать свои притязания цитатами; однако, если сравнить мои вышедшие с 1861 года работы с работами других химиков (в хронологическом порядке), то придется признать, что эти притязания не совсем необоснованны. Я даже полагаю, что мне будет значительно легче доказать это, чем настоять на своем мнении тем, которые, как г-н Л. Мейер, утверждают, что мое участие в проведении нового принципа ограничивается тем, что я назвал его принципом «химического строения» и применил известный способ написания формул.

В заключение я хочу еще заметить, что щекотливый характер этой рекламации не остался для меня скрытым; однако я был вынужден прибегнуть к ней, поскольку я заметил со стороны некоторых *постоянное* замалчивание моих высказываний. Настоящим «Ответом» я, однако, надеюсь и желаю раз и навсегда покончить со всякими рекламациями, касающимися теоретических вопросов.

Ницца, 7 марта 1868 г.

А. М. БУТЛЕРОВ

О ПРАКТИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ НАУЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РАБОТ

Речь, читанная в торжественном собрании Академии Наук 29 декабря 1870 года

Записки Академии Наук, 1871, *18*, 155—176

Мм. Гг.

Легко и привольно живется науке лишь там, где она окружена полным сочувствием общества. Рассчитывать на это сочувствие наука может, если общество достаточно сближено с нею. Оно не считает тогда ее интересы чужими и сознает, что в науке лежит лучший источник его сил, что путь знания и путь развития в каком бы то ни было направлении всегда между собою совпадают. Для сближения необходимо знакомство — знакомство общества с целями науки и со средствами, которыми она их достигает; обществу нужна уверенность, что избранный наукою путь действительно плодотворен. С этой мыслью я решаюсь сегодня обратить ваше просвещенное внимание на мою науку. Говорить собственно о пользе результатов, достигаемых химиею, казалось бы излишне. Заслуги ее, повидимому, признаны всеми; каждому известно, насколько обязана промышленность ее успехам, каждый готов назвать химию и чрезвычайно полезною и крайне интересною наукою. Не являются ли однако эти отзывы только следствием привычки, отголоском того, что постоянно говорится и слышится со всех сторон? Лежат ли они действительно в сознании и убеждении тех, кто их высказывает? Очень нередко приходится химику задаваться такими вопросами, когда его лабораторию посещает неспециалист. Тут уже идет дело не о результатах, достигнутых наукою вообще, а о средствах, ею употребляемых. Хотя мы далеки от тех времен, когда таинственность составляла необходимую

принадлежность химических манипуляций, однако и теперь лицу, не изучавшему химии, лабораторная обстановка представляется непонятною и полною странности. Бывало, лаборатория алхимика внушала посетителю суеверный ужас: теперь вид разнокалиберных стклянок, стеклянных трубок, шариков пробуждает его любопытство; но значение и употребление веществ и снарядов, ныне, как и тогда, представляется одинаково загадочным для непосвященного. Алхимик, конечно, не показывал посетителю снарядов и не объяснял смысла своих таинственных работ, а ныне водится показывать и пояснять все с полной готовностью. К сожалению, и в наше время вопросы посетителя и объяснения хозяина большею частью оканчиваются немногим, и часто даже приводят первого к недоумениям, а второго к убеждению, что нужно или отказаться от дальнейших пояснений, или пускаться в мелочи, для выслушивания которых едва ли найдется время и терпение. Внешняя сторона лабораторной обстановки обыкновенно удовлетворяет посетителя, и он понимает ее. С интересом посмотрит он, как обыкновенный светильный газ, при помощи смешивания с воздухом, горит не светящим, но зато более горячим пламенем, и делается отличным материалом для нагревания; посетитель удовлетворен, узнав, что такой-то снаряд назначается для собирания газов, другой для высушивания их и т. п.; при помощи объяснений он легко знакомится вполне с нехитрым механизмом этих снарядов; он с любопытством взглянет и на вещества, старательно сберегаемые то под стеклянными пробками, то в запаянных наглухо трубках. Вещества эти часто представят ему какие-нибудь резкие необыкновенные свойства: одно способно загораться от прикосновения с водою, другое — от прикосновения с воздухом и проч. Но вот наступает переход к вещам менее внешнего характера: посетитель хочет знать названия веществ, и тут, после сравнительно простых, хотя новых слов, напр. *калий*, *натрий* — уже встретятся и странные для непривычного уха имена: ему говорят напр., что это *цинкметил*, а дальше не замедлят явиться на сцену и названия неудобо-

произносимые, вроде *метил-этил-бутиламина* или *триметилкарбинола*. Не без основания заключает посетитель лаборатории, что вещества эти, над которыми химик-хозяин и сам производит исследования, должны быть полезны, если их потрудились приготовить, назвать и сохранить, и если над ними еще работают; но понятие о полезности складывается обыкновенно в какую-нибудь крайне реальную форму, и к вопросу: на что годится вещество, присоединяются обыкновенно пояснительные вопросы: имеет ли это вещество приложение в медицине или приложение в красильном искусстве и т. п.? И вот где начинаются недоумения. Химику, если он занимается вопросами чисто научными, приходится почти всегда ответить, что его вещества таких прямых приложений не имеют, ни на что подобное не годятся, и на посетителя находит искушение подумать, что финансы лаборатории и время ученых могли бы быть употреблены на что-либо ощутительнее полезное, чем на произведение веществ с странными названиями и ни на что ненужных ни аптекарю, ни красильщику, ни другим из тех лиц, труд которых непосредственно, практически пригоден для общества.

В двух-трех словах нельзя в самом деле объяснить задач и стремлений науки, если нет времени и возможности излагать целые ряды фактов и соображений. Между тем лучший способ рассеивать недоумения вроде тех, о которых идет речь — заключается в изложении самого хода открытий и практических, вытекающих из них, результатов. Соображения эти дают мне смелость занять ныне таким изложением ваше снисходительное внимание, и я заранее прошу извинения в том, что, быть может, утомлю вас некоторыми мало занимательными подробностями, которые я не могу или не умею обойти.

Все слыхали более или менее об анилиновых красках и знакомы с их яркими, разнообразными, живыми оттенками. На различных материях, на обоях, на тысяче других предметов встречаем мы ныне эти краски; день-ото-дня распространяется их употребление и вытесняются ими другие менее красивые

и менее дешевые красильные вещества. Кто бы подумал, не будучи предупрежден, что все эти богатые колера, в различных оттенках красного, фиолетового, синего, зеленого, желтого и других цветов, получаются из чернобурого вонючего каменноугольного дегтя — той жидкости, густыми остатками которой смазываются наши деревянные мостовые и которая происходит из каменного угля, когда приготовляется из него обыкновенный светильный газ? Приготовление это, говоря технически, представляет сухую перегонку. Так называют вообще обработку веществ накаливанием в закрытых сосудах. Открытие анилиновых красок — одна из многочисленных и блестящих заслуг химии на поприще промышленности. Познакомившись с возможностью получить из анилина красящие вещества, химия сумела систематически изменить, разнообразить их, и сделать дешевыми, доступными для фабричной обработки, такие тела, которые до того времени, как редкость, встречались только в лабораториях. Сколько наблюдений нужно было однакоже сделать и усвоить, прежде чем стали возможными эти открытия!

В числе разнообразных сложных веществ химики различают между прочим два класса тел, так сказать, противоположных между собою: кислоты и щелочи. Их противоположность выражается в свойственной им способности, соединяясь химически, уничтожать взаимно резкие свойства друг друга. Кислоты, как указывает самое название, обладают кислым вкусом и, часто, значительною едкостью. Уксусная кислота, существенная часть уксуса, и серная кислота, обыкновенно называемая купоросным маслом, могут быть указаны как известнейшие представители этого класса веществ. Щелочи — по крайней мере те, в которых свойства выражены с наибольшею резкостью — обладают также едкостью и особенным острым вкусом. Щелок, получаемый при настаивании золы водою и приобретающий особенно едкие свойства, если его настаивать еще на извести, содержит в растворе один из наиболее характеристичных представителей семейства щелочей — так называемое едкое кали. Сама известь представляет также одну из

обыкновеннейших щелочей. Если едкое кали смешивать напр. с уксусною кислотою или известь с серною кислотою, то получаются, при их взаимном действии, новые вещества, не имеющие ни кислых, ни щелочных свойств. Кислота и щелочь взаимно насыщаются, или, как говорят, нейтрализуются. Вещества, происходящие из них при этом, называются солями. Соль, получаемая из уксусной кислоты и кали, будет так называемый уксусно-кислый калий — белое кристалличное вещество, одаренное солено-острым вкусом, легко растворяемое в воде и имеющее приложения в медицине. Из извести с серною кислотою произойдет подобным же образом соль, изобилующая в природе и общеизвестная под названием алебастра, или гипса. Несмотря на резкое различие свойств, на противоположность кислот и щелочей, в большинстве обыкновеннейших из них есть одна общая черта: те и другие представляют соединение различных простых, неразлагаемых химически, веществ, элементов, с одними и теми же двумя другими элементами, с водородом и кислородом — элементами, которые, соединяясь между собою, производят воду. Таким образом напр. серная кислота есть соединение серы с водородом и кислородом, а известь — соединение с ними же особого металла, кальция. Но между кислотами и щелочами встречаются однакоже вещества, вовсе не заключающие кислорода в своем составе. Из кислот принадлежит сюда напр. соляная кислота, состоящая только из особого элемента, называемого хлором, и из водорода. Из числа бескислородных щелочей простейшая называется аммиаком. Нашатырный спирт, весьма обыкновенное, известное вещество, есть не что иное, как раствор аммиака в воде. Не одним только составом отличается аммиак от щелочей, подобных извести. Эти последние вообще тверды, без изменения переносят накаливание и дают с кислотами нелетучие соли; аммиак же газообразен при обыкновенной температуре; его соляные соединения обыкновенно летучи. Замеченный еще в 13-м столетии, аммиак собственно был открыт, добыт в чистом состоянии, в 1785 г. знаменитым Пристлеем. Его упомянутые свойства

резко бросились в глаза и заставили назвать его щелочным воздухом и летучею щелочью. Название аммониака, сокращеннее — аммиака, получил он от имени нашатыря — аммониакальной соли (sal armoniacum, или, позже, sal ammoniacum). которая представляет одно из обыкновеннейших соединений аммиака и служит материалом для его добывания. Состав аммиака был определен впервые Бертолле, показавшим, что он образован из двух газов — водорода и азота. Последний из них, в смеси с кислородом, находится, как известно, в атмосферном воздухе. Ближайшее изучение свойств и отношений аммиака прибавило еще важную черту к характеристике его, как щелочи. Отличаясь по составу отсутствием кислорода от щелочных металлических окислов, кали, извести и т. п., он отличается от них и своим отношением к кислотам. Когда, при действии кислот на щелочной окисел металла, происходит соль, то, рядом с нею, образуется еще вода, на счет водорода и части кислорода, находившихся в составе обоих веществ; когда аммиак насыщает кислоту, то происходит тоже соль, но ее образование не сопровождается появлением воды: весь водород аммиака и кислоты, а также и кислород кислоты, если она его заключала, остаются в составе соли.

В начале нынешнего столетия, некоторым французским ученым удалось добыть из опиума кристаллическое вещество, которое оказалась имеющим щелочные свойства. Факт присутствия щелочи в растительном организме показался в то время настолько странным, что щелочные свойства вещества приписаны были сначала случайной примеси минеральных щелочей, употребленных при самом добывании. Только лет 12 спустя, один из упомянутых ученых, Сертюрнер, убедился, что вещество, полученное из опиума, действительно само по себе обладало щелочными свойствами,— что оно представляло природную растительную щелочь. Вещество это названо было *морфином*. Открытие его дало толчок исследованию растительных или органических щелочей, или как называют их вообще, *алкалоидов*. Заметив, что в морфине проявляется с особенною

резкостью известное наркотическое действие опиума, принялись подвергать обработке различные другие, большею частию лекарственные вещества, с целью добывания из них тех собственно начал, которым они обязаны своим действием, и число алкалоидов быстро размножилось. В самом опиуме, рядом с морфином, найдены были еще и другие алкалоиды; из хинных корок добыли алкалоиды *хинин* и *цинхонин*, из чилибухи — алкалоиды *стрихнин* и *бруцин*. Все эти вещества были тверды, нелетучи, способны кристаллизоваться и оказались состоящими из 4-х элементов, соединенных в различных пропорциях: углерода, водорода, кислорода и азота. Но кроме этих алкалоидов удалось открыть и жидкие летучие алкалоиды, как напр. *никотин*, найденный в табаке. Летучие алкалоиды оказались вообще отличающимися по составу от твердых и нелетучих тем, что не содержат кислорода, а только углерод, водород и азот. Вскоре убедились, что последняя из названных составных частей, азот, является наиболее существенною составною частью алкалоидов: количеством азота определяется обыкновенно и количество кислоты, способное насытиться алкалоидами при образовании соли. Постоянное присутствие этого элемента в составе различных щелочей уже делает их сходными с аммиаком, но сходство на этом не останавливается: при образовании солей, алкалоиды, точно так же как и аммиак, соединяются с кислотами, не выделяя воды.

Основываясь на этом признаке и на постоянном присутствии азота в алкалоидах, стали рассматривать их как вещества, близкие к аммиаку. Одни считали их аммиаком, который соединен с сложными группами, состоящими из угля и водорода, или из угля, водорода и кислорода; другие рассматривали алкалоиды как аммиак, в котором водород замещен сложными группами. Второе из этих воззрений вскоре подтвердилось фактами. Кроме алкалоидов, находящихся готовыми в растениях и которые остается только извлекать, открыты были другие щелочные вещества, сходные с бескислородными алкалоидами по составу, но получавшиеся путем искусственным.

Сухая перегонка веществ, содержащих азот, доставила напр. несколько искусственных щелочей, которые были замечены Унфердорбеном в 1826 г. Одна из них, состоящая из угля, водорода и азота, была жидка и отличалась способностью, соединяясь с кислотами, давать соли, по преимуществу легко кристаллизующиеся. Она была названа *кристаллином*. Несколько позже, в 1834 г., Рунге получил также жидкую щелочь из дегтя каменного угля. Заметив, что она при некоторых условиях может производить синее окрашивание, он назвал ее *кианолом*. Еще позже, в 1841 г., такая же щелочь приготовлена была путем особых превращений из индиго, или кубовой краски. Этим последним открытием обязаны мы Ю. Ф. Фрицше, который назвал полученное вещество *анилином*. Все эти случаи искусственного образования щелочей еще не разъясняли их отношений к аммиаку, и неутомимые исследователи не остановились. Для разъяснения понадобились целые ряды фактов другой категории.— Вещество, заключающее азот и кислород как существенные составные части и известное у химиков под названием азотной кислоты (acidum nitricum), а в общежитии под именем крепкой водки, способно превращаться в аммиак. Одна из составных частей, азот, находится как в азотной кислоте, так и в аммиаке, и для превращения азотной кислоты в аммиак нужно только заместить кислород водородом. Такое превращение может быть достигнуто на деле. С другой стороны, азотная кислота действует на некоторые сложные вещества, преимущественно на такие, которые состоят из угля и водорода; она может вводить в их состав свой азот и кислород. В этих, так называемых *нитрованных* соединениях, группа, введенная азотною кислотою и состоящая из азота и кислорода, может, подобно самой азотной кислоте, быть изменяема посредством отнятия кислорода и постановки вместо него водорода. Вещества, таким образом получаемые, оказываются щелочами. Они будут очевидно находиться в таком же отношении к нитрованным соединениям, в каком аммиак находится к азотной кислоте, и так как нитрованные тела, по их образо-

ванию, приходится считать содержащими известную часть состава азотной кислоты, то щелочи, из них происходящие, должны рассматриваться как заключающие известную часть аммиака. Открытие этого способа образования органических щелочей было вдвойне важно: во-первых, оно фактически указало на их отношения к аммиаку; во-вторых—это способ общий, методический, т. е. прилагаемый не к одному какому-либо веществу, а к целому ряду веществ. Благодаря ему, сделалось возможным получить особую органическую щелочь из каждого тела, состоящего из угля и водорода, и способного, при действии азотной кислоты, давать нитрованное соединение. Открытие этого первого общего, методического способа, — открытие, составляющее эпоху в изучении органических щелочей, сделано было в 1841 г. Н. Н. Зининым. Этим способом г. Зинин добыл между прочим из углеводородного вещества, известного под именем бензола, щелочь, названную им *бензидамом*, а несколько позже Гофман, ныне профессор Берлинского университета, сравнив между собою *кристаллин* Унфердорбена, *кианол* Рунге, *анилин* Фрицше и *бензидам* Зинина, нашел, что это одно и то же вещество. Из всех приведенных названий имя анилина осталось за ним и до настоящего времени.

Как ни ясно выражалось, в образовании щелочей по методе Зинина, их близкое отношение к аммиаку, однако щелочи получались здесь все еще исходя не из самого аммиака. Новые исследования вскоре пополнили и этот пробел. В 1848 г. Вюрц, профессор Парижской медицинской школы, получил органические щелочи еще более простого состава, чем те, которые были известны до тех пор. Во всех свойствах этих щелочей еще с большей резкостью выразилось сходство с аммиаком. Щелочи эти, вместе с другими, были потом ближе изучены Гофманом, показавшим общий и весьма поучительный способ их образования. Между простыми телами или элементами особою химическою деятельностью отличается между прочим иод. Элемент этот способен находиться в соединении

с углем и водородом, и если тела, состоящие из угля, водорода и иода, подвергаются действию аммиака, то образуются щелочи. Процесс, имеющий здесь место, состоит в том, что бо́льшая или меньшая часть водорода, находящегося в аммиаке, выделяется, соединяясь с иодом, а группа, состоящая из угля и водорода и бывшая в соединении с иодом, становится в аммиак на место выделившегося из него водорода. Здесь, стало быть, фактически осуществляется то воззрение на отношение органических щелочей к аммиаку, которое до того пытались проводить, основываясь только на сходстве их отношения к кислотам. Сделалось ясно, что органические щелочи суть замещенные аммиаки; это — аммиак, в котором водород *более или менее* заменен сложными группами.

Не легок и не короток был путь, приведший к этому простому представлению; но зато результаты вознаградили вполне исследователей.

Чтобы не оставлять ничего существенного недосказанным, я решаюсь просить вашего внимания и для дальнейшего развития этого представления. До сих пор мы говорили, так сказать, только о качественной стороне дела, и мне остается говорить еще о некоторых количественных отношениях органических щелочей к аммиаку. Замечания, к которым я должен теперь обратиться, будут по необходимости представлять несколько тонкий и потому, может быть, сухой научный характер.

Известно, что вещества входят в химические соединения вообще не иначе, как в определенных пропорциях по весу. Химики условились определять эти пропорции *относительно*, выражая их в паях. *Паем* называется то наименьшее относительное весовое количество неразлагаемого вещества (элемента), которое входит в химическое соединение и которое, следовательно, может быть введено в состав сложного тела или выделено из него. Для того чтобы иметь возможность обозначать пайные количества цифрами, условно принимают за единицу

наименьшее количество водорода, входящее в соединение. Таким образом говорят, что пай водорода = 1, пай кислорода = = 16, пай иода = 127, пай азота = 14 и т. д. Это значит, что в тех сложных телах, в которых находится наименее водорода, кислорода, иода, азота, количество кислорода все-таки в 16 раз более по весу, чем количество водорода, количество иода в 127 раз более по весу, чем количество водорода, и т. д.

Исследование состава аммиака показало, что он заключает на 14 частей по весу азота не одну, а *три* весовые части водорода, или, как обыкновенно выражаются,— аммиак состоит из 1 пая азота и 3 паев водорода. Каждый из этих трех водородных паев аммиака может быть выделен и замещен при образовании щелочей. В самом деле, смотря по условиям, под которыми химическое действие совершается, при получении щелочей по способу Гофмана, подвергаются замещению или $^1/_3$, т. е. один пай, или $^2/_3$, т. е. два пая, или наконец все три пая водорода в аммиаке. Во всех этих случаях происходят щелочи, и вот почему, когда мы говорили выше о щелочах, как замещенном аммиаке, нам пришлось сказать, что это аммиак, *более или менее* замещенный.

Какова бы ни была степень замещения, но щелочи очевидно сохранили аммиакальный тип. В самом деле, изложенные наблюдения Гофмана много содействовали развитию возникшей в то время так называемой теории типов. Теория эта, проводившаяся преимущественно известным Жераром, относила вообще сложные вещества к немногим, более простым соединениям и рассматривала их как происходящие из этих простых соединений, посредством замещения простых паев сложными группами. Такой взгляд, несмотря на некоторую искусственность, был, в свое время, очень плодотворен. Здесь, как и всегда бывает, успех в известной ветви науки не остался без влияния на ее движение вообще: опыты ведут к открытию фактов, факты вызывают теорию, а она ставит новые вопросы и делает нужными новые опыты, ведущие к дальнейшим открытиям.

Благодаря новым общим способам получения искусственных органических щелочей, число их вскоре сделалось огромно, а понятие о них, как о замещенных аммиаках, позволяло предвидеть еще большее число щелочных веществ. Теория и факты находятся здесь в таком согласии, что ныне мы не стесняемся считать существующими органические щелочи, которые никогда не были получены на деле, но которые всегда, если понадобится, наверно могут быть приготовлены способами, определенными заранее. Пробовали высчитывать число этих соединений, предвидимых теориею, и притом еще далеко не всех, а только щелочей известного разряда. В результате получилась цифра, близкая к 35-ти миллионам. Чтобы опознаться в этом лабиринте тел, частью добытых на деле, частью могущих быть приготовленными всегда, по желанию, естественно требуется номенклатура, по возможности, рациональная. И вот, таким-то образом химики логически приходят к необходимости составлять и употреблять названия, столь странные для постороннего. Чтобы выразить близость органических щелочей к аммиаку и к щелочам природным, алкалоидам, имена которых вообще оканчиваются на «*ин*» — стали называть искусственные щелочи «*аминами*», а для того, чтобы обозначить степени замещения и натуру замещающих групп, к слову *амин*, пришлось прибавлять названия этих групп. Как бы ни были просты последние названия, но очевидно, что при обозначении тех аминов, которые представляют случай полного замещения, и притом такой, где замещающие группы различны, названия должны суммироваться, а отсюда — рациональные, неудобные, но необходимые имена вроде напр. *метил-этил-бутиламина*. Заметим кстати, что анилин получает, по этой номенклатуре, имя *фениламина*. Мы упоминали о том, что Рунге получил когда-то анилин под именем кианола и заметил, что он может производить синее окрашивание. Эти наблюдения Рунге долго оставались без приложения, но в 1856 г. английский химик Перкин получил из анилина фиолетовое вещество в более значительном количестве и пока-

зал его годность для технического употребления. Если бы органические щелочи, в том числе и анилин, были такими же редкими и мало известными телами, как во времена работ Рунге, то наблюдение Перкина осталось бы вероятно без дальнейших последствий; но благодаря предшествовавшим исследованиям и основанному на них знакомству с натурою щелочей и способами их получения, наблюдение Перкина сделалось источником открытия всех ныне известных многочисленных анилиновых красок. С одной стороны, чрез изменение способов обработки самого анилина, а с другой — чрез ввод в получаемые красильные вещества новых замещающих групп, по способу Гофмана, и, наконец, подобные же обработки аналогичных анилину щелочей,— получены были самые разнообразные краски.

Производство анилиновых красок разрасталось не по годам, а по месяцам и в течение немногих лет успело занять очень видное место. В настоящее время оно составляет предмет обширной фабричной промышленности и, чтобы дать понятие о ее размерах, достаточно указать, что ныне ежедневно производится в Европе около 10 тысяч килогр., т. е. около 25 тысяч фунтов анилина, идущего на приготовление красильных веществ. Употребление анилина для этой цели сделалось, разумеется, возможным только потому, что мог быть употреблен дешевый и удобный способ его приготовления. Способ этот, благодаря прежним исследованиям и, в особенности, открытию г. Зинина, оказался готовым. То углеводородное вещество, из которого г. Зинин получил анилин, или свой бензидам, и которое мы назвали бензолом, образуется, как оказалось, в значительном количестве, вместе с своими аналогами, при сухой перегонке каменного угля,— при той операции, которая служит для приготовления светильного газа. Наибольшая часть бензола, получаемого из дегтя каменного угля, идет ныне на приготовление анилинных красок, и тот процесс, который химики прежде производили над золотниками материала, производится ныне на фабриках над массами вещества. В работу,

для превращения в анилин, берут ныне сразу до ста фунтов нитрованного бензола.

Я не буду вдаваться в подробности приготовления анилиновых красок. Моя цель достигается, я думаю, уже тем, что было сказано о постепенном развитии знаний, относящихся к органическим щелочам вообще, и о значении этого развития для анилиновой красильной промышленности.

Очевидно, что только многочисленные разнообразные исследования над щелочами — исследования, которые не имели сами по себе никаких технических целей — позволили дойти рациональным путем до удобного приготовления анилина и до получения из него массы разнообразных красильных веществ.

Повторю вкратце главнейшие фазы этого пути. Во-первых, развитие понятий о щелочах, кислотах и солях вообще, исследование аммиака как щелочи и определение, с одной стороны, его аналогии с металлическими щелочами, подобными извести; с другой, изучение его своеобразного состава и тех особенностей, которые аммиак обнаруживает при образовании солей. Далее идут: открытие натуральных растительных щелочей, алкалоидов; разные способы искусственного приготовления щелочей; определение их аналогии с аммиаком и их отношений к этому веществу со стороны состава. В основе всего этого лежали многие тысячи опытов; все это занимало исследователей в течение десятилетий и требовало с их стороны нелегких умственных и физических трудов. Мы видели, какие блестящие приложения получили эти труды, а между тем они понесены были на пользу науки, без задних мыслей, без утилитарной цели. И если бы лет 20—30 тому назад спросили химика, только что сделавшего то или другое из относящихся сюда открытий, зачем нужны нитрованные продукты углеводородов, на что годится бензидам и проч., то ему, в то время, конечно, пришлось бы ответить, что тела эти имеют лишь один научный интерес.

Может показаться, что развитие анилиновой красильной промышленности не находится в необходимой связи с развитием химических знаний об органических щелочах вообще,

и такое замечание будет до некоторой степени справедливо. Приложение явилось здесь как бы само собою. Но оно не было вполне случайно. Исследования всегда ведут за собою те или другие практические результаты, и не одно получение анилиновых красок составляет результат исследования органических щелочей. Еще много других и, быть может, более важных вопросов стоит в прямой связи с знанием внутреннего строения щелочей. Это знание уже позволяет нам приготовлять не мало разнообразных щелочных веществ. Правда, мы еще не умеем искусственно получать морфин, еще не приготовили хинина; но это только вопрос времени и новых бо́льших или меньших усилий. В принципе, никто из химиков не сомневается в возможности искусственного приготовления этих алкалоидов. Понятие о щелочах, как замещенном аммиаке, и здесь уже начертало нам путь; остается решить только, чем должно быть произведено замещение, и при каких условиях оно может быть осуществлено.

Многие из природных алкалоидов сами могут подвергаться замещению. Это значит, что они представляют аммиак, водород которого еще не вполне замещен, и понятно, что число, так сказать, ступеней замещения, чрез которые нужно пройти, начиная с данного алкалоида, для того, чтоб достигнуть замещения полного,— позволяет определять, какую степень замещения представляет данный алкалоид. В алкалоидах, часто обладающих, как известно, наркотическими свойствами, вместе с замещением обыкновенно изменяется отношение к организму. Опыты в этом направлении уже были делаемы. По своей малочисленности, они не допускают еще никаких общих заключений, но тем не менее является возможность судить о некоторых отношениях между степенью замещения, натурою замещающих групп и действием на организм.

Быть может, со временем, мы будем в состоянии, пользуясь замещениями, по произволу изменить ядовитое или врачебное действие алкалоидов в таком направлении, в каком пожелаем.

Не одни только растения, но и животные организмы способны производить щелочные вещества или такие тела, из которых, при дальнейших превращениях вне организма, могут получаться щелочи. Само собою разумеется, что между полученными таким образом щелочами и первоначальным веществом существует определенная связь по составу. Изучение щелочей, являющихся продуктом превращения, может, следовательно, рано или поздно вести к уяснению натуры веществ, из которых они происходят; а для этого нужно, чтобы натура щелочи, получаемой как продукт превращения, была вполне известна. Благодаря нынешнему состоянию наших знаний об органических щелочах, мы подчас легко разрешаем подобные вопросы. Не очень давно, берлинский физиолог Либрейх получил из мозга особое вещество и, подвергая его некоторым обработкам, приготовил из него щелочь, названную им *невриом*; а тюбингенский профессор Штреккер, еще прежде того, нашел в жолчи щелочное вещество, получившее название *холина*. То же тело, как узнали потом, присутствует и в желтке яиц. При ближайшем изучении, неврин и холин оказались одним и тем же телом. Факт этот не подвинул бы нас на пути знакомства с отношениями этой щелочи к другим щелочным веществам, если бы не удалось, пользуясь способами, ныне известными, получить искусственно то же самое тело. Берлинский профессор Байер и Вюрц осуществили на деле это получение, и неврин Либрейха, холин Штреккера, сделался в глазах химиков *гидратом триметил-оксиэтиламмония*. При этом длинном имени лежит уже ясное представление о химической натуре тела и даже о способах его образования. Никто, конечно, не будет сомневаться в том, что подобное уяснение натуры тех веществ, которые являются как продукты деятельности организма или как продукты изменения веществ, выработанных организмом, может вести впоследствии и к ясному пониманию физиологических процессов, результатами которых бывают подобные вещества, а огромное значение знания этих процессов не нужно доказывать.

Итак, анилиновые краски были одним из выдающихся практических результатов, но далеко не единственным результатом рационального изучения щелочных свойств.

То, что видели мы сейчас, говоря о щелочах, повторяется обыкновенно и во всех других случаях. Как скоро изучение каких-либо веществ подвинулось настолько, что уже есть возможность иметь рациональное представление об их составе и химических отношениях, то практические результаты являются сами собою. Я позволю себе привести здесь в коротких словах еще один пример, также относящийся к области искусственного приготовления красильных веществ. В 1838 г., исследуя, с чисто научною целью, превращение хинной кислоты, вещества, находящегося в хинных корках, А. А. Воскресенский получил особое соединение, названное им *хиноилом*. Позднейшие и более подробные исследования над этим веществом, сделанные геттингенским профессором Велером, ближе познакомили с ним химиков; но тело это, переименованное в *хинон*, все-таки оставалось стоящим отдельно от других веществ. В последние годы, один из молодых германских ученых, Гребе, ныне профессор кенигсбергского университета, принялся за изучение хинона, и, благодаря его работам, мы знаем теперь, что хинон есть простейший по составу представитель целого ряда аналогических веществ и что он находится в близком отношении к бензолу. Название «хинон», прилагавшееся к одному веществу, сделалось родовым именем веществ известного разряда. Исследование Гребе показало, что почти каждый из тех углеводородов, которые, вместе с бензолом, находятся между продуктами сухой перегонки каменного угля, способен превращаться в соответствующий особый хинон. Один из этих углеводородов, так называемый *антрацен*, может служить материалом для получения особого хинона, названного, в отличие от других хинонов, *антрахиноном*. Познакомившись ближе со свойствами хинонов, Гребе заметил, что в довольно близком отношении к ним стоит ализарин.

Так называется дорогое красильное вещество, извлекаемое из корней марены, или краппа. Ализарин, как тело, весьма важное по своим приложениям, уже и прежде подвергаем был многим исследованиям, но его натура оставалась неразъясненною. При помощи усовершенствованных методов новейшей химии, счастливая догадка Гребе тотчас могла быть поверена опытом. Прежде всего Гребе предстояло решить, к какому именно хинону приближается ализарин? Общий способ превращения хинонов и других подобных веществ в те углеводороды, от которых они происходят, незадолго пред тем открытый Байером, был приложен к ализарину. При этом получился антрацен. Ализарин должен, стало быть, находиться в родстве с антрахиноном, который мы назвали выше и от которого ализарин отличается только бóльшим содержанием кислорода. Оставалось еще точнее определить натуру тех отношений, какие имеют место между ализарином и антрахиноном. Благодаря настоящему развитию науки, мы знаем, что увеличение количества кислорода в составе веществ может происходить различными правильными путями; мы умеем переходить от веществ, менее богатых кислородом, к веществам, содержащим его больше, и обладаем готовыми методами для достижения этой цели. Чтобы судить, так сказать, о способе помещения кислорода в данном веществе, достаточно изучить его химические свойства и его отношения к другим веществам. Руководясь соображениями, основанными на изучении хинонов, Гребе, начавший свои исследования без всякой утилитарной цели, легко пришел к методу искусственного получения ализарина из антрацена. А этот последний, как мы сказали, может быть извлечен из дегтя каменного угля. Таким образом разрешена была задача несомненной практичной важности. Возделыванием марены занимаются целые области, а теперь явилась возможность искусственно приготовлять ее красильное вещество. Не в далеком будущем можно предвидеть совершенное вытеснение краппа искусственным ализарином. Это отразится, без сомнения, на состоянии промышленности целых стран и на

приложении труда тысяч рук; такой переворот совершится вследствие массы химических исследований, которые не гнались за практическими целями, но обогатили науку общими понятиями и общими методами. Эти готовые понятия и готовые методы оставалось приложить к делу, чтобы, уже сравнительно легко, достигнуть разрешения задачи, имеющей огромный практический промышленный интерес.

Наконец возьмем еще один и последний пример. Обыкновеннейшая и наиболее общеизвестная химическая задача — химический анализ. Здесь чаще и ближе всего химик встречается с требованиями практики. В большинстве случаев — а если дело идет о телах мертвой минеральной природы, то всегда — химик в состоянии определить составные части исследуемого вещества. Но каким образом достигает он цели? Анализ возможен только вследствие многостороннего знакомства со свойствами всех известных ныне веществ. Первая задача анализа, задача качественная, как ее называют, заключается в определении того, какие именно тела находятся в соединении, подлежащем исследованию. Задача эта разрешается, если исследуемое соединение систематически и последовательно подвергается действию различных физических и химических влияний. Они вызывают особые явления, характеризующие присутствие тех или других составных частей. По этим характеристичным явлениям, химик решительно и точно определяет то, что находится у него под руками. Но ясно, что, прежде чем пользоваться этими явлениями, как признаками, нужно было их изучать во всей чистоте, под известными определенными условиями,— нужно было определить все те изменения, которые эти явления могут претерпевать, когда самые условия изменяются, словом — нужно подробное и многостороннее знакомство с химическими отношениями веществ. Подобный труд независим от какой-либо прямой практической цели; но его результаты оказываются необходимыми, когда дело идет о разрешении практических задач.

Вы заметили вероятно, Мм. Гг., что в моем изложении мне приходилось указывать менее на отдельные факты, чем на целые ряды фактов. Знакомство с ними, в их взаимной связи, позволяло делать обобщения, устанавливало понятия, приводило к общим методам. Отдельные факты являются здесь, как слово в целой странице, как определенная тень в картине. Взятые сами по себе, они могут иметь весьма ограниченное значение. Как из ряда слов составляется речь, а из совокупности теней — определенные образы, так из массы постигнутых фактов, состоящих в связи друг с другом, рождается знание, в его возвышенном, лучшем смысле. Можно знать о существовании известного предмета, известного явления, можно уметь пользоваться тем или другим отрывочным сведением для удовлетворения своих насущных потребностей, но это — не то знание, о котором говорю я. Только тогда, когда является понимание явлений, обобщение, теория, когда более и более постигаются законы, управляющие явлениями, только тогда начинается истинное человеческое знание, возникает наука. Поставленный, на ряду со всеми другими организмами, в непосредственную зависимость от влияний природы, человек принужден повиноваться общему закону борьбы. Лишенный большинства тех природных средств, которые свойственны существам низшего разряда, он обладает взамен более сильным орудием, даром отвлечения, обобщения. По своей натуре, он не может не пользоваться им; он обязан и должен им пользоваться для того, чтобы остаться на своей высшей ступени в ряду организмов. Истинное знание дает ему мощь, недоступную другим существам. Только это знание позволяет направлять силы природы, по усмотрению, сообразно целям. Повинуясь ему, движение в форме электричества мчит по проволокам человеческую мысль, а движение теплотное направляется, в виде пара, в машину и превращается в видимое движение масс. Не понимая законов явлений и зная только факты, можно было бы запереть в котле пар под высоким давлением, но не сделать его безопасным и послушным слугою. Сказание о вол-

шебнике, вызвавшем духов, но не умевшем овладеть ими, могло бы легко повториться в этом случае: владетель парового котла рисковал бы им быть уничтожен так же, как волшебник был растерзан духами. Научное знание одно смиряет опасного слугу, силу природы, и направляет его, куда хочет. А основы этого знания слагаются из фактов, между которыми никогда нет ни одного, которым бы пренебрегла наука. Факт, сегодня кажущийся мелочным, одиночным и не имеющим значения, завтра, в связи с новыми открытиями, может сделаться зерном новой плодотворной отрасли знаний. С этим убеждением химик, как и все другие естествоиспытатели, добросовестно и терпеливо разрабатывает свои мелочи, не спрашивая, насколько каждая из них в отдельности годится для человечества. Он убежден, что эти мелочи, рано или поздно, сделаются необходимыми и, быть может, важными звеньями в цепи научного, истинного знания, а в этом знании — и только в нем — человечество черпает свои силы.

ОТ РЕДАКЦИИ

С именем великого русского ученого А. М. Бутлерова неразрывно связано создание и развитие теории химического строения, в течение почти девяноста лет руководящей химиками-органиками в их работе и продолжающей быть основой для синтетических и теоретических исследований в области органической химии. А. М. Бутлерову принадлежит также ряд классических синтезов, с одной стороны, послуживших для развития и укрепления теории химического строения, а с другой — положенных в основу важнейших современных процессов органической химической промышленности (синтетическое получение спиртов из олефинов, синтез высокооктановых углеводородов для моторного топлива, полимеризация непредельных соединений). Наряду с М. В. Ломоносовым и Д. И. Менделеевым А. М. Бутлеров является одним из создателей современной химической науки.

Труды А. М. Бутлерова печатались преимущественно в журналах, трудно доступных для современного читателя,— в Ученых записках Казанского университета, Бюллетенях С.-Петербургской Академии Наук, иностранных журналах середины прошлого века (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Bulletin de la Société chimique de Paris и др.). Даже «Введение к полному изучению органической химии», изданное впервые в Казани в 1864—1866 гг. и переизданное в 1887 г. после смерти А. М. Бутлерова, давно уже стало библиографической редкостью.

Работы А. М. Бутлерова возбуждают актуальный интерес со стороны советских химиков особенно в наши дни, когда дискуссионные вопросы теории органической химии и, в первую очередь, теории строения органических соединений становятся предметом все большего и большего внимания.

Все сказанное делает неотложной задачу переиздания трудов А. М. Бутлерова по химии. Однако задача эта настолько сложна, что может быть выполнена лишь на протяжении нескольких лет; поэтому Комиссия по разработке научного наследия и изданию трудов А. М. Бутлерова приняла решение подготовить к печати сначала настоящий сборник, который имеет целью сделать доступными для широких кругов советских химиков основные теоретические и экспериментальные работы А. М. Бутлерова по органической химии. Первоначальный вариант плана сборника принадлежал академику А. Е. Арбузову и Л. Л. Поткову.

В настоящее издание вошли избранные работы А. М. Бутлерова, отражающие основные этапы создания и развития теории химического строения и дающие представление о классических синтезах А. М. Бутлерова, выполненных им не только на ее основе, но и до ее возникновения (в 1858—1861 гг.).

Приводимые в сборнике статьи А. М. Бутлерова расположены в хронологическом порядке, но для того чтобы познакомить современного читателя с той эпохой в истории химии, когда начиналась и развивалась научная деятельность А. М. Бутлерова, когда им были выполнены первые синтетические работы и положено основание теории химического строения, этим статьям предпосылается раздел «Введения к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова — «Очерк развития теоретических воззрений», в котором, как говорит сам автор, «изложены главнейшие фазы развития теоретической химии».

Основной материал сборника группируется следующим образом. За историческим очерком следуют статьи, посвященные синтезу иодистого метилена, «диоксиметилена»,

гексаметилентетрамина, конденсации формальдегида в сахари-стое вещество.

Далее следует знаменитый доклад А. М. Бутлерова «О химическом строении веществ» (1861 г.), в котором он почти с исчерпывающей полнотой изложил основные положения теории химического строения. За ним помещены статьи теоретического характера, в том числе весьма важная работа «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии». Со статьи «О третичном псевдобутильном алкоголе» начинаются работы А. М. Бутлерова, посвященные экспериментальному подтверждению и проверке выводов теории химического строения, а также дальнейшим синтезам на ее основе. Сюда относятся работы 1865—1879 гг., касающиеся получения третичных спиртов при помощи цинкорганического синтеза, гидратации непредельных углеводородов, синтеза изомерных непредельных и предельных углеводородов (начиная с изобутана и изобутилена), окисления третичных спиртов и выяснения связанных с этой реакцией закономерностей, синтеза триметилуксусной кислоты и ее подробного исследования, полимеризации непредельных углеводородов и, в первую очередь, изобутилена, с изучением строения диизобутилена и триизобутилена, синтеза и строения пинаколина и синтеза пентаметилэтилового спирта.

Последними в этот части сборника являются работы «Современное значение теории химического строения» (1879) и «Химическое строение и „теория замещения“» (1885). В них, особенно в первой, дается образцовое по ясности и убедительности изложение основ теории химического строения; эти статьи являются в немалой степени ее защитой и одновременно критикой противопоставляемой ей «теории замещения».

Во второй части сборника — приложениях — помещены в первую очередь статьи, в которых затрагиваются вопросы, связанные с участием и приоритетом А. М. Бутлерова в создании и разработке теории химического строения. В отчете «Поездка за границу, летом 1861 г., и ее результаты» А. М. Бутлеров дает ценную для понимания возникновения теории хими-

ческого строения характеристику состояния теоретических взглядов в Западной Европе в то время.

После того как, благодаря работам А. М. Бутлерова, теория химического строения получила признание в науке, со стороны представителей зарубежной химии неоднократно были сделаны попытки умалить значение А. М. Бутлерова в этом отношении и свести его роль лишь к тому, что им был предложен термин «химическое строение». Горячим защитником приоритета А. М. Бутлерова еще в 1865 г. выступил его ученик и соратник В. В. Марковников в помещенной далее статье «К истории учения о химическом строении». Борьбу самого А. М. Бутлерова за приоритет отражает его представление в физико-математический факультет Казанского университета о поездке за границу в 1867—1868 гг. и «Ответ» Лотару Мейеру.

В последней из помещенных в сборнике статей А. М. Бутлерова «О практическом значении научных химических работ» (1871) высказывается правильная мысль о глубокой связи проводимых химиками лабораторных исследований с их практической реализацией, хотя этой связи приписывается стихийный характер.

Работы А. М. Бутлерова нередко публиковались одновременно и на русском и на иностранных языках; большинство ранних работ публиковалось только на иностранных языках. При сличении параллельных русских и иностранных текстов было установлено, что они иногда содержат существенные разночтения. Во всех случаях мы отдавали предпочтение русским текстам; если русского текста не оказывалось, то из двух параллельных иностранных текстов мы выбирали для перевода более полный и наиболее существенные разночтения оговаривали в примечаниях.

При перепечатке русских статей всюду, как это принято в изданиях серии «Классики науки», сохранена авторская терминология («мэфил», «псейдобутильный алкоголь» и т. п.); только в статьях 1869—1879 гг., в которых одинаково часто и вперемежку встречаются слова «мэтил» и «метил», мы заменили

везде «э» на «е». Сохранены, кроме того, такие характерные для А. М. Бутлерова выражения, как «условливать» вместо «обусловливать», «взаимнодействие» вместо «взаимодействие», «фильтра» вместо «фильтр», «сбалтывать» вместо «взбалтывать», «содержание» вместо «поведение», «содержится» вместо «ведет себя» и т. д.

Переводы статей «О некоторых производных метилена» и «О новом производном метилена» взяты из Горного журнала за 1859—1860 гг. Первый из них, подписанный инициалами «Н. С.», принадлежит, повидимому, Н. Н. Соколову, второй (инициалы «П. И.») — П. А. Ильенкову. После сличения переводов с оригиналами в них внесены необходимые уточнения. Перевод 2-й статьи выполнен для настоящего сборника О. А. Миролюбовой, 5-й статьи — Б. А. Казанским, 7, 10-й статей, а также «Ответа» А. М. Бутлерова и «К истории учения о химическом строении» В. В. Марковникова— З. Н. Васильевой, 8-й статьи— В. И. Калечицем, 9-й — М. А. Чельцовой, 14-й — Л. И. Анцус. В переводах, во избежание терминологической пестроты, мы старались сохранять, если это не вело к резкой архаизации, бутлеровскую терминологию («алкоголь» вместо «спирт», «гликол» вместо «гликоль» и т. д., но слово «methyl» переводилось «метил», а не «мэфил» или «мэтил»). При этом мы ориентировались на русские статьи смежных годов с переводными и на «Введение к полному изучению органической химии».

Примечания составлены: Г. В. Быковым (к работам 1,6—14, 29, 30 и к первым четырем статьям приложений), Б. А. Казанским (к работам 2—5, 15—28) и А. Д. Петровым (к работам 17, 22, 27, 28). Примечания иногда сводятся к библиографической сноске и короткому терминологическому пояснению, иногда же представляют собой развернутый историко-химический комментарий, причем к теоретическим работам А. М. Бутлерова комментарии более обширны, чем к экспериментальным. Для облегчения пользования на выбор отдельными работами приведены перекрестные ссылки.

Б. А. КАЗАНСКИЙ и Г. В. БЫКОВ

А. М. БУТЛЕРОВ И ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Александр Михайлович Бутлеров родился 6 сентября (25 августа ст. ст.) 1828 г. в г. Чистополе Казанской губернии. Отец его, Михаил Васильевич Бутлеров, участвовал в Отечественной войне 1812 г. и, выйдя в отставку в чине полковника, проживал в своем имении Бутлеровка Спасского уезда Казанской губернии.

Детство А. М. Бутлерова протекало в деревне, а с восьми лет — в Казани. Он учился сначала в частном пансионе, а затем в 1-й Казанской гимназии, которую окончил в 1844 г. В том же году он начал слушать лекции на естественном отделении физико-математического факультета Казанского университета, но был принят в число штатных студентов первого курса только в следующем году, когда ему исполнилось 17 лет.

В университете А. М. Бутлеров проявил широкий интерес к естественным наукам и в первую очередь — к ботанике и зоологии; этот интерес сказался в том, что кандидатская диссертация А. М. Бутлерова была написана на энтомологическую тему: «Дневные бабочки волго-уральской фауны» (1849).

Склонность к химии проявилась у А. М. Бутлерова очень рано — еще в пансионе и гимназии; однако сколько-нибудь благоприятные условия для занятия ею он нашел только в университете благодаря тому, что преподавание химии находилось там в руках видных ученых — К. К. Клауса и Н. Н. Зинина, «которые, подметив наклонности и блестящие способности молодого студента, не только сумели заинтересовать и

привлечь его к своему предмету, но и своей любовью к науке и собственным примером и занятиями могли удовлетворить его стремлениям» [1].

В 1847 г. Н. Н. Зинин покинул Казанский университет и переехал в Петербург. Поэтому А. М. Бутлеров закончил свое химическое образование под руководством К. К. Клауса — приверженца уже устаревших для того времени взглядов Берцелиуса.

В 1850 г. А. М. Бутлеров был оставлен при университете для приготовления к профессорскому званию по кафедре химии; осенью 1850 г. он сдал магистерский экзамен и к началу 1851 г. представил диссертацию на степень магистра «Об окислении органических соединений». В 1852 г. была опубликована в Бюллетене Академии Наук первая работа А. М. Бутлерова по химии: «Об окисляющем действии осмиевой кислоты на органические вещества»*.

В 1852 г. Клаус перешел в Дерптский университет, и на А. М. Бутлерова было возложено полностью преподавание химии в Казанском университете. В это время он, будучи уже адъюнкт-профессором, по его собственным словам, «оставался все-таки не более как хорошим учеником, владеющим недурно фактами, но совершенно еще лишенным научной самостоятельности и критического отношения к предмету» [2].

В 1854 г. А. М. Бутлеров защитил в Московском университете докторскую диссертацию на тему «Об эфирных маслах» и вскоре после этого был утвержден экстраординарным профессором. С этого же времени он, по совету Н. Н. Зинина, стал знакомиться с передовыми для того времени взглядами Лорана и Жерара.

К 1857—1858 гг. относится первая поездка А. М. Бутлерова за границу. Во время этой поездки он близко познакомился

* Здесь и далее библиографические ссылки на журнальные статьи А. М. Бутлерова, не помещенные в этом сборнике, не даются, так как эти работы приведены в библиографии его трудов.

с большинством лучших химических лабораторий Европы, с их руководителями и с постановкой преподавания химии в высших учебных заведениях. В лаборатории Вюрца в Париже А. М. Бутлеров проработал около двух месяцев и начал свою первую работу по получению и дальнейшим превращениям иодистого метилена. Продолжение этих работ в Казани привело к получению полимера муравьиного альдегида («диоксиметилена»), синтезу гексаметилентетрамина (уротропина) и к искусственному синтезу сахаристого вещества (метиленитана). Желая получить из иодистого метилена свободный радикал метилен, А. М. Бутлеров убедился, что он в момент своего образования превращается в этилен. Это был факт, очень важный для установления в будущем строения непредельных соединений.

Еще во время пребывания за границей А. М. Бутлеров был утвержден в звании ординарного профессора, а в начале 1860 г. назначен ректором Казанского университета. В этой должности он пробыл до июня 1863 г., делая неоднократные попытки освободиться от тяготивших его административных обязанностей.

В 1861 г. А. М. Бутлеров был во второй заграничной командировке, которая носила иной характер по сравнению с первой: теперь он выступает уже как зрелый ученый с собственными самостоятельными мыслями и взглядами по основным теоретическим вопросам органической химии. На 36-м съезде немецких врачей и естествоиспытателей в Шпейере он прочел свой доклад «О химическом строении веществ» [3], открывший новую эпоху в развитии органической химии.

В последующие годы А. М. Бутлеров опубликовал ряд работ в развитие положений, выдвинутых им в докладе. Критикуя основные теоретические направления тогдашней органической химии (Кольбе, Кекуле, Эрленмейер), он развил далее теорию химического строения, применяя ее к объяснению и предсказанию различных случаев изомерии, высказал первые идеи о взаимном влиянии атомов и своими блестящими опытами

(синтез триметилкарбинола, изобутана, изобутилена) дал убедительные доказательства превосходства теории строения над всеми остальными противостоявшими ей теориями органической химии.

В 1864—1866 гг. в Казани вышло его «Введение к полному изучению органической химии» — первый курс органической химии, построенный на основе теории химического строения. «Мы конечно не можем не гордиться, что у нас, на нашем родном языке, появилось впервые подробное изложение учения, которое в течение четверти столетия продолжает оказывать такие блестящие услуги науке»,— говорил о «Введении» В. В. Марковников [4] в 1887 г.

По мере того как теория химического строения стала завоевывать все большее и большее признание со стороны зарубежных химиков, имя А. М. Бутлерова стало упоминаться все реже и реже при повторении высказанных им идей. По словам А. М. Бутлерова, он «заметил со стороны некоторых постоянное замалчивание» его высказываний. Это побудило его предпринять третью поездку за границу в 1867—1868 гг. с целью «лично выяснить перед заграничными химиками право его на главное участие в развитии того направления, которое приняла современная химия» [5], как сказано в постановлении физико-математического факультета Казанского университета по поводу этой поездки. Другим побудительным мотивом к поездке явилось издание в Лейпциге немецкого перевода «Введения».

Во время пребывания за границей А. М. Бутлеров был избран в мае 1868 г. профессором Петербургского университета по представлению Д. И. Менделеева. В 1870 г. он стал адъюнктом Академии Наук, через год экстраординарным, а в 1874 г.— ординарным академиком.

Петербургский период жизни А. М. Бутлерова характеризуется его чрезвычайно разносторонней и плодотворной деятельностью. В эти годы он опубликовал ряд фундаментальных исследований, из которых особенное значение для последующего развития органического синтеза приобрели его работы

по синтезу и изучению строения полимеров изобутилена и других непредельных углеводородов; в этом направлении работали также его ученики Ф. М. Флавицкий, Д. П. Павлов, А. Н. Вышнеградский, Е. Лебедев. Из экспериментальных работ, имеющих особое значение для дальнейшего развития теории строения, следует отметить статьи «О химическом строении некоторых непредельных углеводородов» [6] и «О химическом строении пинаколина» [7].

Несмотря на выдающийся успех теории химического строения, А. М. Бутлерову в петербургский период его деятельности, так же как и в более ранние периоды, приходилось отстаивать свои взгляды в борьбе со сторонниками других направлений. Отражением этой борьбы явились теоретические работы последних лет его жизни: «Современное значение теории химического строения» [8] и «Химическое строение и „теория замещения“» [9]. В них дается образцовое по ясности и убедительности изложение основ теории химического строения.

Научные интересы А. М. Бутлерова не ограничивались областью органической химии. Об этом свидетельствует ряд его работ и в первую очередь «Заметка об атомных весах» (1882), где он проницательно и очень смело для своего времени решается «отрицать абсолютное постоянство атомных весов».

В течение всей своей жизни А. М. Бутлеров отдавал много времени общественной деятельности. Особенно интенсивно она протекала в Петербурге. Он был одним из вдохновителей Русского физико-химического общества и его президентом с 1878 по 1882 г. Он принимал деятельное участие в съездах русских естествоиспытателей и врачей, читал публичные лекции, был одним из организаторов Высших женских курсов, состоял членом Вольно-экономического общества, где руководил работой пчеловодческой комиссии, являясь пионером и пропагандистом рационального пчеловодства в России.

В тот же петербургский период жизни А. М. Бутлерова ему приходилось вести постоянную борьбу с господствовавшей в физико-математическом отделении Академии Наук

группировкой, состоявшей главным образом из реакционных ученых нерусского происхождения, тесно связанных с Западом, третировавших русских ученых и стремившихся закрыть двери Академии перед ними, каковы бы ни были их заслуги. В 1882 г., т. е. тогда, когда периодический закон получил уже всеобщее признание, его творец Д. И. Менделеев был забаллотирован этой группировкой при выборах в Академию Наук. В ответ на это А. М. Бутлеров обратился непосредственно к русскому обществу за моральной поддержкой и выступил с гневной и смелой статьей «Русская или только Императорская Академия наук в С.-Петербурге?» (1882). Как раньше в своей многогранной деятельности А. М. Бутлеров был ученым-гражданином, так в этой борьбе он проявил себя ученым-патриотом.

Последующим поколениям А. М. Бутлеров оставил не только свои научные труды, но и крупнейшую школу своих учеников, многие из которых создали в свою очередь собственные научные школы.

35 лет провел А. М. Бутлеров на кафедрах химии сначала в Казанском, а потом в Петербургском университетах. 14 марта 1885 г. он прочел свою последнюю лекцию, заканчивая которую, сказал с чувством глубокого удовлетворения: «Я не могу не радоваться тем громадным изменениям, которые прошли перед моими глазами. Тридцать лет тому назад, пожалуй,— сорок, когда я сам еще учился, было не более двух-трех известных русских химиков и русской химии почти не существовало: она заимствовала свои силы из чужих источников. В настоящее время наша русская химия поставлена на одно из очень почетных мест, и мы имеем, вы знаете, такие имена, которыми по справедливости можно гордиться. Мало того, мы имеем такой контингент молодых ученых, что участь русской химии вполне обеспечена. Мы уверены, что она не остановится в своем дальнейшем развитии. Я, по крайней мере, склонен думать, что те теоретические представления, то направление, которому я главным образом служил, несомненно найдет достойных последователей и сослужит до конца свою службу»[10].

17 августа (5 августа ст. ст.) 1886 г. А. М. Бутлеров неожиданно скончался в селе Бутлеровке Спасского уезда Казанской губернии, еще полный сил и планов.

Как возникла и развивалась теория химического строения и чем обязана она А. М. Бутлерову?

Как всякое крупное обобщение, основанное на большом числе экспериментальных фактов, она возникла не сразу; ей предшествовал ряд попыток проникнуть во внутреннее строение органических соединений. Однако эти попытки не привели к законченной теории потому, что их авторы либо не решались порвать с существовавшими традициями, либо не дали своим взглядам достаточного экспериментального подтверждения.

Для того чтобы получить определенный ответ на поставленный выше вопрос, необходимо хотя бы в общих чертах представить себе состояние теоретических взглядов в органической химии 50-х и начала 60-х годов прошлого века. В известной степени такое представление дает помещенный в настоящем сборнике «Очерк развития теоретических воззрений» [11], взятый из «Введения к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова; однако в нем А. М. Бутлеров на некоторых важных моментах останавливается очень кратко, а иных не касается вовсе.

В дальнейшем мы попытаемся обрисовать наиболее важные теоретические направления, относящиеся к этому периоду, и установить их отношение к теории химического строения.

Хотя Жераром [12] и Лораном [13] и было выдвинуто правильное понимание различия между химической частицей (молекулой), атомом и эквивалентом, но предложенные Жераром ошибочные атомные веса щелочных металлов и особенно серебра [14] лишали в глазах большинства химиков эти взгляды достаточной убедительности. Лишь после выступлений в 1858—1860 гг. Канниццаро [15], предложившего при определении

атомных весов основываться на законе Дюлонга и Пти, а при установлении молекулярных — на законе Авогадро и исправившего данные Жераром атомные веса металлов, правильные понятия об эквиваленте, атоме и молекуле окончательно вошли в науку. А. М. Бутлеров считал развитие учения о химической частице «самым существенным успехом химии за последние сорок лет» (1840—1880 гг.) [16].

Следующим по важности достижением теоретической химии 50-х гг. было установление понятия об атомности элементов. Разные направления в химии вкладывали, однако, разное содержание в это понятие.

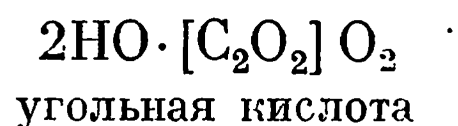
Игнорирование учения о химической частице и недостаточная последовательность в применении понятия об атомности элементов привели к большим противоречиям в теоретических взглядах крупнейших западноевропейских химиков-органиков.

Примером может служить Кольбе. Его теория — прямая наследница теории радикалов Берцелиуса. Кольбе оставался в течение 50-х и даже 60-х годов приверженцем эквивалентных весов и исходил из взглядов Берцелиуса на радикалы и химическую конституцию.

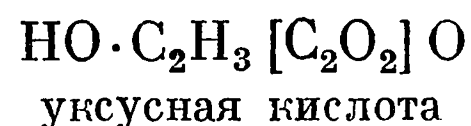
Однако, что касается понятия о радикалах, то по сравнению с Берцелиусом Кольбе сделал существенный шаг вперед. Он не считал их, подобно Берцелиусу, абсолютно неизменными и допускал замещение в них отдельных элементов на другие элементы или группы. Кроме того, Кольбе принял установленную в 1852 г. Франкландом [17] закономерность, состоящую в том, что «сродство (способность к насыщению) вступающих в соединение элементов всегда удовлетворяется одним и тем же числом соединяющихся с ними атомов *, невзирая на химический характер последних» [18]. Таким образом было формулировано понятие об атомности элементов. Это понятие, которое Франкланд первоначально вывел из соедине-

* Под атомами Кольбе и Франкланд подразумевали не только атомы в современном смысле, но и «атомы» кислорода (O=8), серы (S = 16), метила, этила и т. п.

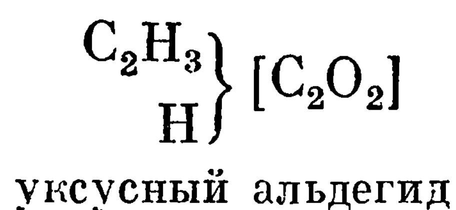
ний элементов N, P, Sb, As, Sn и т. д., Кольбе в 1857 г. [18] распространил на углерод: «Карбонил *, который в угольной кислоте связан с четырьмя атомами кислорода, имеет в этом соединении то же самое значение (Werth), как, например, четыре атома водорода, которые равным образом необходимы для того, чтобы насытить то же самое количество кислорода, какое в угольной кислоте насыщается двумя атомами углерода... Карбонил угольной кислоты эквивалентен четырем атомам водорода, т. е. четырехатомен» [19]. Кольбе подчеркивает, что атомность элементов может меняться: «...мышьяк не всегда пятиатомен, азот не всегда трехатомен... Наряду с четырехатомным карбонилом существует двухатомный карбонил, а именно, в тех соединениях, которые происходят от окиси углерода C_2O_2» [20]. Формулу углекислоты (угольного ангидрида) он писал $[C_2O_2]O_2$, отмечая таким образом различие между внутри- и внерадикальными кислородными атомами (под внутрирадикальными кислородными атомами он понимал «два атома кислорода, которые уже находятся в окиси углерода — низшей ступени окисления углерода — и связаны прочнее, чем два других») [18]. Смотря по основности кислоты или спирта, Кольбе приписывал к формуле безводного соединения еще соответствующее число «атомов» воды HO (O = 8). Таким образом, формула (гидрата) угольной кислоты писалась им $2HO \cdot [C_2O_2]O_2$. Замещая в ней сначала внерадикальные, а затем внутрирадикальные «атомы» кислорода на водород или углеводородные радикалы, Кольбе выводил формулы одноосновных органических кислот, альдегидов, «ацетонов» (кетонов), спиртов и углеводородов [18]:



угольная кислота



уксусная кислота



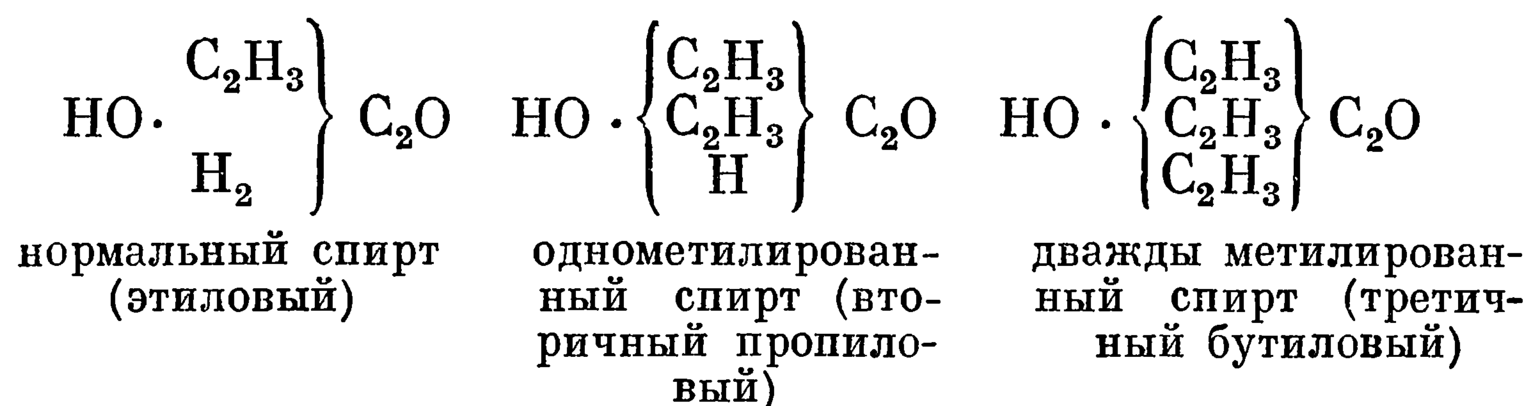
уксусный альдегид



этиловый спирт

* Карбонил здесь — удвоенный «атом» углерода (C_2 = 12).

Замещая далее в этиловом спирте водород на метильные группы, Кольбе получил формулы вторичного и третичного спиртов [21]:



Ввиду того, что из них нельзя при окислении получить кислот с тем же числом атомов углерода, Кольбе назвал их «псевдоалкоголями».

Вышеприведенные формулы могут быть модифицированы в духе теории химического строения, однако ряд других формул, выведенных при помощи этого «искусственного приема» замещения (Бутлеров) [22], не поддается никакому истолкованию. Например, из удвоенной формулы угольной кислоты $\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_4$ Кольбе выводит [23] не только формулу янтарной кислоты $2HO \cdot (C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2$, но и формулу гипотетической трехосновной кислоты $3HO \cdot [C_4H_5]' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_3$, в которой одновалентный радикал этил, три гидроксила и две карбонильные группы не могут быть связаны по принципам теории строения в одну молекулу.

Кольбе приходил ко многим подобным фантастическим формулам потому, что он не принимал во внимание связей между элементарными атомами в соединении. Игнорируя, например, связь между двумя углеродами в щавелевой кислоте, он считал в ней углерод («карбонил» C_2) трехатомным [24].

Кольбе полагал, что атомы элементов должны быть как-то связаны друг с другом в более крупные составные части —

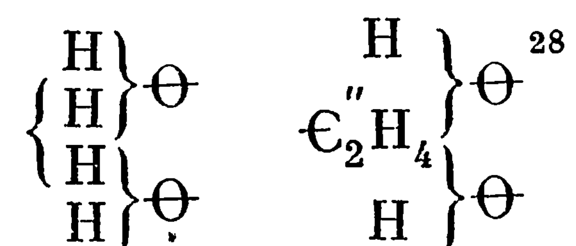
радикалы; он допускал также, что атомы каким-то определенным образом расположены в пространстве. Однако он считал невозможным, чтобы химики когда-либо познали то и другое. «Пространственное расположение атомов в химическом соединении останется навсегда скрытым от нашего телесного и духовного взора. Однако мы можем получить определенное представление о химической конституции соединения, т. е. о его ближайших составных частях и функциях последних. Ясно, что в химическом веществе составляющие его элементы не находятся в беспорядке друг по отношению к другу, но что они связаны между собою в ближайшие составные части, и что природа вещества столько же зависит от различия в способе связи его ближайших составных частей, сколько и от химического характера элементарных веществ».[25] Ближайшими составными частями соединения Кольбе, вслед за Берцелиусом, называл находящиеся в нем атомные группы, сложные радикалы, но не элементарные атомы, а иногда употреблял в этом смысле выражение «пункты приложения химических сил сродства» (die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtshaftskräfte) [26].

Даже в 1871 г., протестуя против отождествления его взглядов А. М. Бутлеровым [27] со взглядами сторонников теории химического строения, Кольбе говорил: «я не могу создать себе никакого представления о *способе* взаимной *связи* элементарных атомов в молекуле» [26].

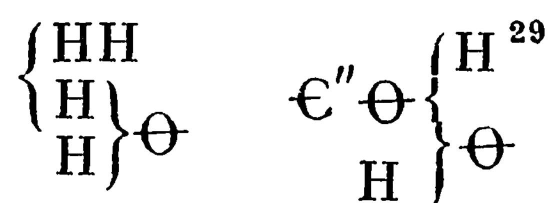
Положительным во взглядах Кольбе по сравнению со сторонниками типических воззрений было то, что он признавал для любого соединения возможной только одну рациональную формулу, выражающую его конституцию. Однако систематическое пользование эквивалентными весами вместо атомных и ограниченное применение понятия об атомности (только для основных типов и радикалов),— все это не позволило Кольбе понять и принять положения теории строения в его попытках установить химическую конституцию органических соединений.

Другим важным направлением в органической химии 50-х годов XIX в. была теория многоатомных радикалов, которую

развивали Уильямсон, Одлинг, Вюрц, а впоследствии Кекуле и которая явилась в известной степени продолжением теории типов Жерара. Последняя с трудом объясняла получение и реакции сложных полифункциональных соединений из более простых и должна была прибегнуть для этого к принятию удвоенных и утроенных типов. Теория многоатомных радикалов стала объяснять усложнение химических соединений как результат замещения атомов водорода в нескольких (одинаковых или разных) типах многоатомным радикалом, который с в я з ы в а л остатки типов в единую молекулу. Так, например, с точки зрения теории многоатомных радикалов этиленгликоль являлся продуктом замещения в двух типах воды двух атомов водорода двухатомным радикалом $Є_2''H_4$



а муравьиная кислота — продуктом замещения водорода в типах водорода и воды двухатомным радикалом $Є''Θ$

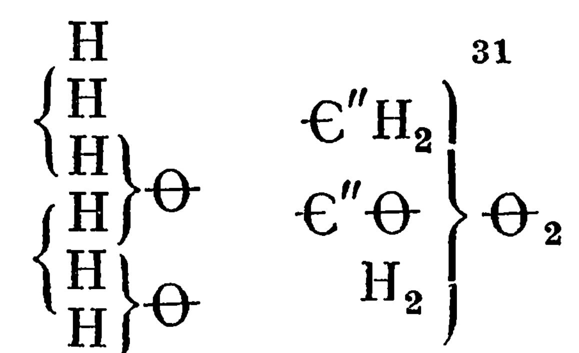


Таким образом теория многоатомных радикалов привела к понятию о связи между составными частями молекул химического соединения.

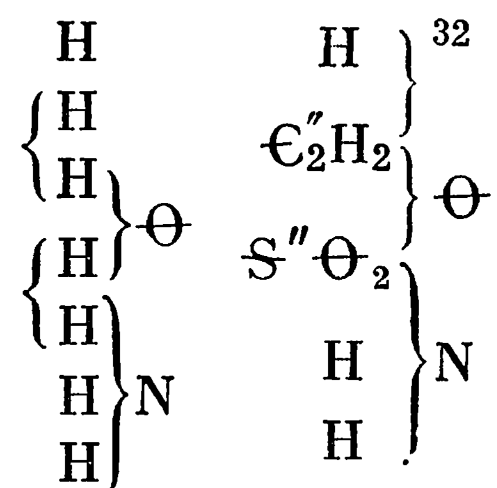
Полное свое развитие теория многоатомных радикалов получила в учебнике органической химии Кекуле *; он полагал, что

* В заключении раздела, посвященного теории многоатомных радикалов, Кекуле пишет: «Эта теория используется в учебнике и в следующих главах будет обсуждаться подробнее»[30].

эта теория явится тем «направлением, в котором наука будет преимущественно развиваться в ближайшие годы» [30]. Однако это предположение не оправдалось благодаря тому, что на сцену появилась теория химического строения, а также благодаря чрезмерному стремлению сторонников теории многоатомных радикалов придерживаться типических представлений, которое привело, например, Кекуле к совершенно формальному выводу формулы гликолевой кислоты из типа водорода и двух типов воды



или таурина из типов водорода, воды и аммиака



а также янтарной кислоты из двух типов водорода и двух типов воды.

Ясно, что подобный вывод формул лишен всякого действительно химического смысла и диктовался, говоря словами Бутлерова, «больше старой привычкой, чем действительной необходимостью» [33].

Совершенно независимо от Франкланда и иным путем теория многоатомных радикалов привела к учению об

атомности элементов, и в этом ее главная заслуга. После того как было установлено, что многоатомные радикалы могут соединять две типические молекулы, для сторонников этой теории в ином свете представились типы Жерара; явилась возможность говорить об атомности элементов, входящих в тип, подобно тому, как говорили об атомности радикалов.

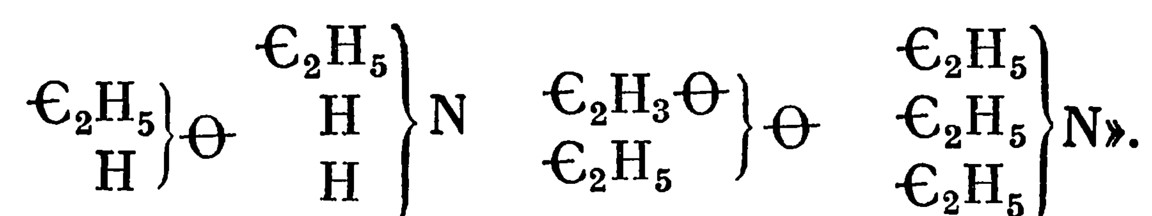
В 1854 г. Одлинг [34] установил «многоосновность» (многоатомность) ряда металлов — Bi‴, Fe‴, Sn″, исследуя их соли. В том же году Кекуле [35] говорил о «двухосновности» кислорода и серы (S_2, где S = 16). В следующем году Вюрц [36] указал на трехатомность азота и фосфора. Обобщающий характер носит статья Кекуле 1857 г. «О так называемых парных соединениях и теории многоатомных радикалов» [37]. В разделе «Идея типов» он впервые дает обобщение взглядов на атомность элементов: «число атомов элементов (или радикалов), связанных с **одним** атомом, зависит от основности или величины сродства составных частей. Элементы распадаются в этом отношении на три главные группы: 1) одноосновные или одноатомные, например: H, Cl, Br, K; 2) двухосновные или двухатомные, например: Ө, Ꞩ; 3) трехосновные или трехатомные, например: N, P, As». Таким образом Кекуле видит идею типов в атомности элементов: тип есть соединение такого числа атомов водорода с типическим элементом, которое отвечает атомности последнего. Отсюда получаются три главных типа: HH, OH_2 и NH_3 и побочные: ClH, SH_2, PH_3 и т. д.

Здесь Кекуле делает важное примечание: «углерод, как это можно легко показать,... четырехосновен или четырехатомен, т. е. один атом углерода = Ꞓ = 12 эквивалентен четырем атомам H. Простейшим соединением углерода с... водородом или хлором будет поэтому $ꞒH_4$ и $ꞒCl_4$». Тип болотного газа (метана) C_2HHHH (C = 6) Кекуле установил в начале того же 1857 года [38], пользуясь еще эквивалентными весами; тип болотного газа, однако, не развивался им в дальнейших работах. Таким образом Кекуле пришел к тем же вы-

водам о четырехатомности углерода, как и Кольбе, но иными путями.

Основываясь на атомности элементов и, в особенности, на четырехатомности углерода, Кекуле сделал затем такие далеко идущие выводы. В статье «О конституции и метаморфозах химических соединений и о химической природе углерода» (1858) [39] он писал: «для веществ, которые содержат несколько атомов углерода, надо принять, что, по крайней мере, часть атомов удерживается в соединении сродством углерода и что сами углеродные атомы соединяются друг с другом, причем, естественно, часть сродства одного из них связывается точно такою же частью сродства другого. В простейшем случае... из 2×4 единиц сродства двух углеродных атомов две, следовательно, использованы, чтобы удерживать вместе оба атома. При этом остаются свободными шесть единиц сродства, которые могут связывать атомы других элементов... Если тем же способом в соединение вступают больше чем два углеродных атома, то на каждый вступающий атом основность углеродной группы повышается на два». Таким образом, если в соединении имеется n углеродных атомов, атомность группы C_n, по Кекуле, будет равна $2n + 2$.

Кекуле пишет далее: «Можно также хорошо представить себе, что у многоатомных элементов (Ө, N и т. д.) лишь одна часть их сродства, например, одна из двух единиц сродства кислорода или одна из трех единиц сродства азота, связаны с углеродом, так что, следовательно, две из трех единиц сродства азота остаются свободными и могут быть связаны другими элементами. Эти другие элементы стоят, следовательно, с углеродом лишь в косвенной связи, что может быть пояснено типическим написанием формул:



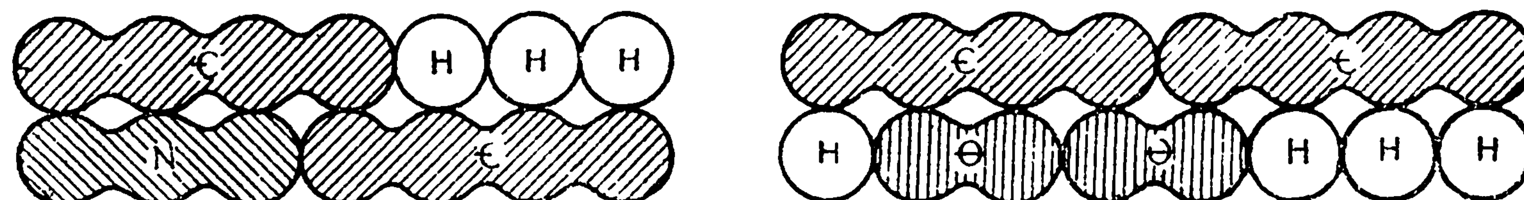
$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}Ө \quad \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Є_2H_3Ө\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}Ө \quad \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}N».$$

«Я считаю нужным,— говорит Кекуле в той же статье,— и при современном состоянии химических знаний для многих случаев возможным при объяснении свойств химических соединений итти вплоть до самих элементов, составляющих соединения. Я не считаю больше главной задачей нашего времени доказывать существование атомных групп, которые по некоторым свойствам могут рассматриваться в качестве радикалов, и таким образом причислять соединение к некоторым типам, которые, вдобавок, едва ли имеют иное значение, чем модельные формулы (Musterformel). Напротив, я полагаю, что следует распространить наши рассуждения на конституцию самих радикалов, исследовать их отношения между собою и вывести из природы элементов природу как радикалов, так и их соединений. Ранее выдвинутые мною соображения о природе элементов, об основности атомов, образуют для этого исходный пункт». Эти слова можно было бы считать программой дальнейшей научной деятельности Кекуле, если бы им не противоречили заключительная часть той же статьи и все последующее развитие его взглядов.

«В заключение,— писал Кекуле,— я считаю нужным еще отметить, что сам я рассуждениям подобного рода придаю лишь подчиненное значение. Однако, поскольку в химии ввиду полного отсутствия точных научных принципов приходится иногда довольствоваться представлениями, исходящими из вероятности и целесообразности, казалось уместным сообщить изложенные выше соображения, так как они, по моему мнению, дают простое и довольно общее выражение новейшим открытиям и так как их применение, быть может, будет способствовать нахождению новых фактов».

В своем учебнике органической химии Кекуле почти полностью повторяет рассмотренную выше статью и дает некоторое дальнейшее развитие изложенным там положениям. Он иллюстрирует свои взгляды так называемыми графическими формулами, в которых различная атомность элементов графически выражается их относительной величиной, а связь атомов

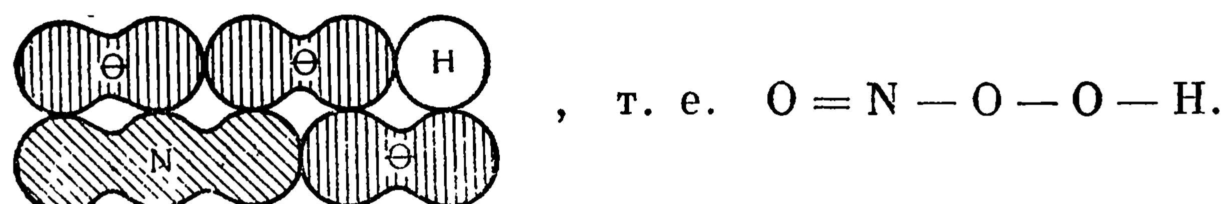
друг с другом осуществляется только по вертикалям. Так, например, формулы ацетонитрила и муравьинометилового эфира имеют, по Кекуле, следующий вид [40]:



Приводя графические формулы*, Кекуле каждый раз подчеркивает, что они не выражают относительного положения атомов в пространстве. Так, на стр. 174 он говорит, что графические формулы «ни в коем случае не должны давать картины действительного расположения атомов, что они скорее должны представлять отношения взаимносвязывающихся атомов (Beziehungen der sich gegenseitig bindenden Atome)»[42].

Графические формулы находят в учебнике Кекуле очень ограниченное применение, рациональные же формулы в духе теории типов Жерара применяются весьма широко. Рациональные формулы, по Кекуле,— это формулы превращений, а не конституции, т. е. расположения атомов в молекуле. Способ написания рациональных формул должен показывать, какие

* В отличие от других сторонников теории атомности, Кекуле придерживался представления о постоянной атомности элементов и потому писал [41] формулу азотной кислоты так:



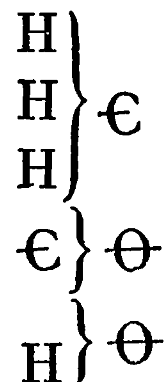
, т. е. $O = N - O - O - H$.

Азот (и фосфор) он считал только трехатомным, серу — только двухатомной и т. д.

атомы с особенной легкостью могут быть замещены другими и какие атомные группы при известных реакциях остаются незатронутыми. «Этим требованиям лучше всего соответствует типический способ написания, т. е. изображение с помощью типов, в которых отдельные элементы замещены простыми или сложными радикалами» [43].

Из самого понятия о рациональных типических формулах следует, что их для одного соединения может быть несколько в зависимости от того, какие превращения этого соединения они выражают.

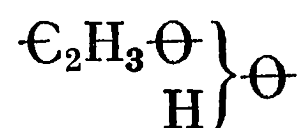
Так, например, для того чтобы передать возможные превращения уксусной кислоты, потребовалось бы, по мнению Кекуле, восемь формул. Для того чтобы выразить все реакции одной формулой, в ней нужно было бы написать все атомы раздельно; уксусная кислота выразилась бы формулой



которая выводится Кекуле из смешанного типа $4H_2+2H_2O$ или кратного типа $8H_2$.

Однако подобные формулы, от которых требуется, «чтобы относительное положение атомов в них давало известный отчет (gewisse Rechenschaft) о главнейших свойствах соединения», Кекуле не удовлетворяют, так как, по его мнению, для более сложных соединений подобные формулы невозможны, а для таких простых, как уксусная кислота, — «неудобны для обычного употребления». Поэтому Кекуле считает более целесообразным применять «одну из рациональных формул, выведенную для определенной группы метаморфоз».

Для уксусной кислоты он останавливается [44] на типической формуле



Из всего только что сказанного о графических и рациональных формулах Кекуле с достаточной ясностью вытекает следующее: представления об атомности элементов играли для него чисто подсобную второстепенную роль; поэтому графические формулы, правда, мало удачно, но все же в какой-то степени выражающие взаимную связь атомов, применялись Кекуле очень редко * и в чисто иллюстративных целях. С другой стороны, Кекуле отказался от развернутых рациональных формул, почти вплотную приближающихся к позднейшим формулам строения, считая их неудобными и нецелесообразными, и предпочел им типические формулы. Едва ли можно представить себе более выразительный пример излишней приверженности к устарелым традициям и боязни сделать решительный шаг вперед в науке.

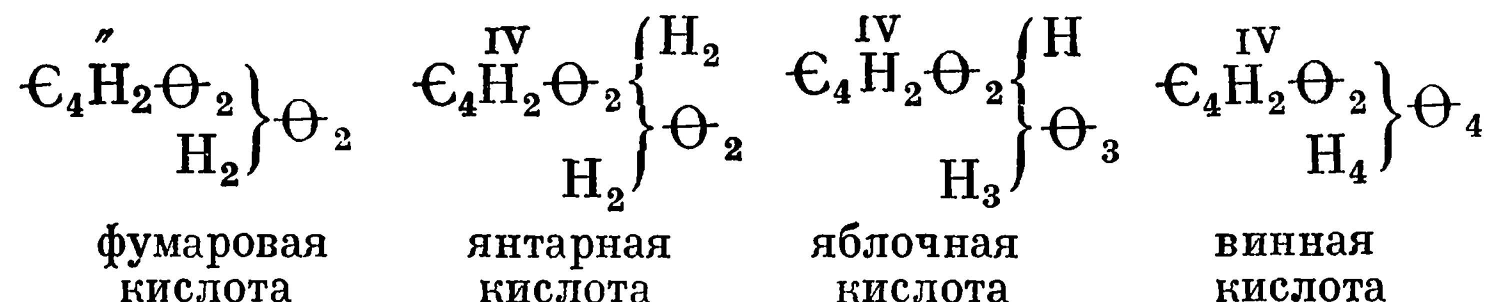
Нельзя не согласиться со словами А. М. Бутлерова: «Кекуле в своем учебнике много подвинул вперед теорию Жерара. Можно сказать, что он находился на переходе к воззрениям новым, структурным, но уступал все-таки прежним жераровским воззрениям, которые приходилось расширять и вместе с тем сознавать их неудобства»[45].

Вскоре Кекуле отказался и от применения типических формул. Поводом для этого послужили его неудачные попытки показать, в чем заключаются взаимные отношения между фумаровой, янтарной, яблочной и винной кислотами. Оставаясь в пределах теории многоатомных радикалов и не пытаясь следовать намеченной им же самим программе, т. е. итти в исследовании конституции радикалов вплоть до

---

* Один раз в тексте и в четырех примечаниях — на 766 страниц 1-го тома.

составляющих их атомов, Кекуле пишет для этих кислот следующие формулы:



фумаровая кислота | янтарная кислота | яблочная кислота | винная кислота

Он сам оценивает их таким образом: «Бесспорно, что эти формулы выражают на языке теории типов отношения, которые представляют данные тела, но нельзя также скрыть, что они не обладают ни определенностью, ни ясностью, которые, вообще говоря, характерны для типических формул» [46].

В 1861 г. в докладе на съезде естествоиспытателей в Шпейере, с которым Кекуле выступил через два дня после знаменитого доклада А. М. Бутлерова «О химическом строении веществ», он уже заявил о том, что в дальнейшем будет пользоваться только эмпирическими формулами, отказываясь от применения типических [47].

Такой постепенный отказ от достигнутых в теории органической химии успехов вместо их дальнейшего развития объясняется тем, что Кекуле по своей природе был, как он и сам признавал это [48], эклектиком. Стремление к сочетанию воедино взглядов его предшественников и современников (Дюма, Вюрца, Жерара, Уильямсона) привело его к многочисленным противоречиям. Вместе с Жераром и Уильямсоном Кекуле понимал под конституцией расположение атомов; подобно Жерару, он утверждал, что «рациональные формулы — это формулы превращений, а не конституционные..., что они никоим образом не должны выражать конституцию, т. е. расположение атомов в существующем соединении»[49]. Более того, он считал, что на основании химических превращений соединений нельзя судить о расположении в них атомов [50]. В то же время Кекуле в своих работах неоднократно на деле следовал совершенно противоположному, высказанному Уильямсоном [51], взгляду о том, что

формулы отображают действительное расположение атомов в соединении.

Эта эклектичность особенно сказалась в двусмысленном употреблении слова «конституция», в смешении понятий о взаимной связи атомов и их относительном расположении в пространстве. Так, на стр. 157 1-го тома учебника Кекуле говорится, как было отмечено выше, что конституция есть «положение атомов» и ее нельзя выразить рациональными (т. е. типическими) формулами; на стр. 185 метамерами называются те вещества, различие относительного положения атомов в которых может быть выражено рациональными формулами. На стр. 162 (прим. 2) утверждается, что графические формулы «никоим образом не выражают относительное положение атомов в пространстве», а на стр. 174 (прим.), наоборот, что графические изображения дают представления о «несимметричной конституции», т. е. о несимметричном положении атомов в гликолевой кислоте.

Эклектические взгляды Кекуле, его способность легко менять свои теоретические позиции и непоследовательность в проведении логических следствий из учения об атомности основаны в значительной степени на его релятивистском отношении к теории. «О настоящей теории в химии пока не может быть и речи. Все так называемые теоретические соображения являются соображениями, основанными на вероятности и целесообразности» [52],— говорит Кекуле в начале теоретической части своего учебника.— «Так как взгляды на атомный вес элементов, на молекулярный вес и конституцию соединений могут быть выведены лишь умозрительно, то ясно, что в ходе развития науки они должны были постоянно изменяться, что они и теперь постоянно меняются и что в одно и то же время различные химики могут придерживаться различных взглядов» [53].

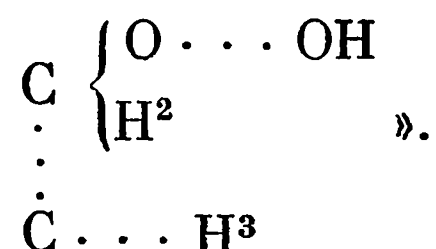
В те годы, к которым относятся упомянутые выше работы Кекуле, были сделаны две весьма последовательные и смелые попытки использовать идеи атомности для вывода «конституционных» формул органических соединений; они принадлежали

молодому шотландскому химику Куперу и венскому физику Лошмидту.

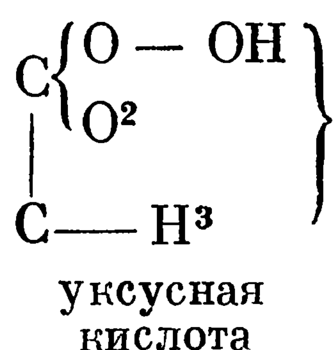
В 1858 г. Купер опубликовал на трех языках работу «О новой химической теории»[54]. В ней, полностью отвергая теорию типов Жерара, он исходил из химического сродства элементов как отправного пункта для объяснения всех химических свойств соединений. Углерод, по его мнению, проявляет две степени сродства по отношению к кислороду: C_2O_2 и C_2O_4 ($C = 6$ и $O = 8$). Подобно углероду, остальные элементы обладают одной или несколькими степенями сродства. Сродство углерода характеризуется следующим образом: «1) он соединяется с одинаковым числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и т. д., которые могут взаимно замещаться, удовлетворяя свою способность к соединению. 2) Он соединяется с самим собой. Эти два свойства достаточны, по моему мнению, — пишет Купер, — для объяснения всего своеобразия органической химии. Я полагаю, что второе свойство отмечается здесь впервые. На мой взгляд оно истолковывает важный и еще не объясненный факт накопления молекул углерода в органических соединениях. В соединениях, где 2, 3, 4, 5, 6 и т. д. молекул углерода соединены вместе, именно углерод служит связью для углерода».

Исходя из этих двух положений, Купер предлагает в статье ряд развернутых формул предельных органических соединений; вторая статья, где он собирался дать формулы соединений, «принадлежащих к меньшей степени сродства углерода», не была опубликована. Необходимо отметить, что наряду с фигурными скобками для выражения связи между атомами в соединении Купер применял пунктир, а в последней статье — черточки. Кроме того, в одной и той же статье Купер применял для углерода $C = 6$ и $C = 12$, а также сдвоенный атом кислорода $O^2 = 16$. Каким образом строил Купер свои формулы, видно из следующей цитаты, относящейся к формуле этилового спирта: «В случае обыкновенного алкоголя каждый из двух атомов углерода удовлетворяет свою способность

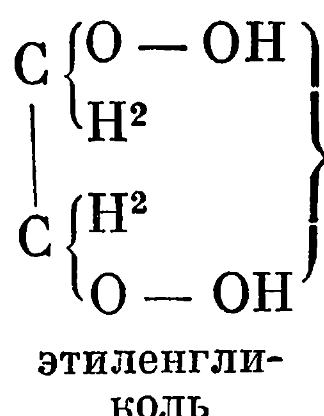
к соединению, с одной стороны, соединяясь с тремя атомами водорода или водорода и кислорода, а с другой — соединяясь со вторым атомом углерода:



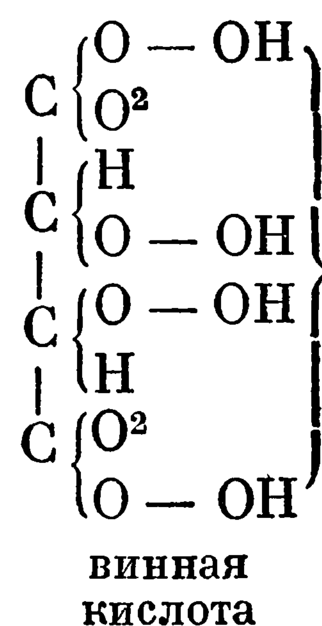
Приводим еще несколько формул Купера[55]:



уксусная кислота

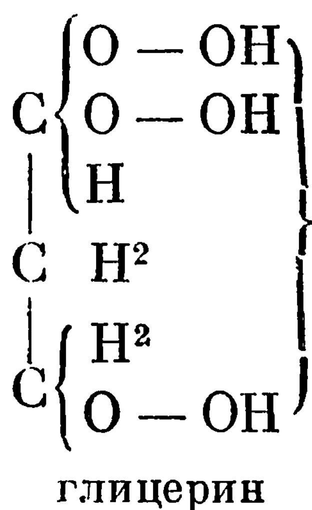


этиленгликоль

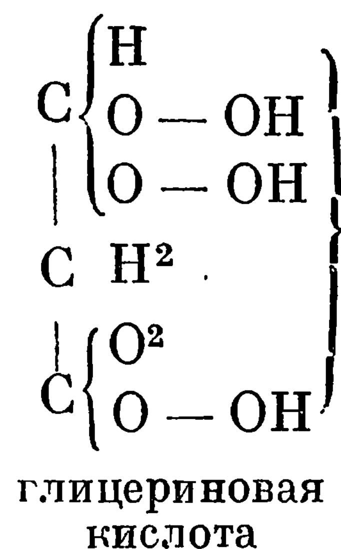


винная кислота

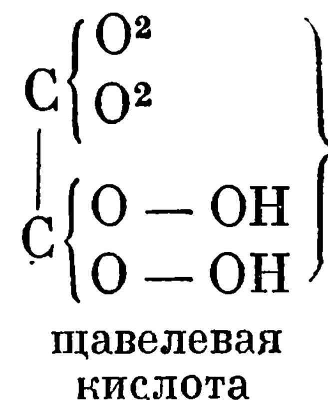
Эти формулы очень напоминают современные (принимая во внимание, что O = 8), но следует иметь в виду, что Купер писал их, руководствуясь только атомностью элементов и, повидимому, стремлением расположить атомы симметрично; соображения химического порядка при написании их Купером не руководили. Это видно из того, что для веществ, аналогичных вышеприведенным, он пишет неверные формулы



глицерин



глицериновая кислота



щавелевая кислота

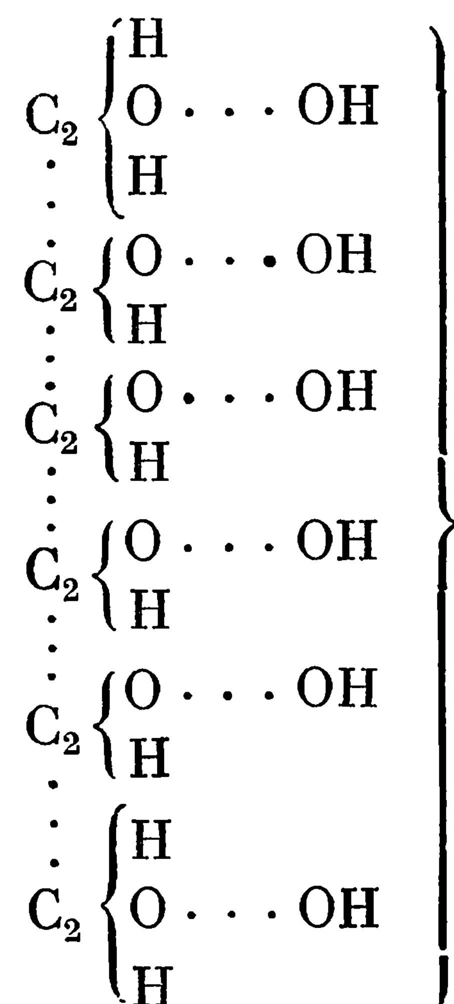
Из приведенных выше формул Купера (правильных и неправильных) следует, что им при их написании в основном руководила лишь интуиция, нуждавшаяся в подтверждении и проверке опытным материалом. Этого не последовало, так как научная деятельность Купера оборвалась очень рано, и его работы не нашли в свое время положительной оценки у современников.

Вюрц, наряду с Кекуле являвшийся одним из наиболее авторитетных защитников типических взглядов (теории многоатомных радикалов), реферируя статью Купера, писал: «Вообще я нахожу формулы Купера слишком произвольными и чересчур удаленными от опыта. Мы не имеем претензии выражать нашими рациональными формулами внутреннюю конституцию соединений. Эти формулы должны выражать лишь реакции, то-есть факты, доступные для опыта и им доказанные. В этом их выгода» [56]. Указывая далее на гипотетичность некоторых соображений Купера, которые тот выдвигал для того, чтобы оправдать применение в своих формулах двойного атома кислорода ($O^2=16$), Вюрц писал: «тут слишком много гипотез, и было бы ошибочным представлять нам все это в виде закона и изображать пророков. В этом отношении Кекуле, который, мне кажется, лучше понял смысл и значение высказанных им идей, сказал весьма благоразумно в конце своего мемуара: „Что касается до меня, то я придаю лишь второстепенное значение подобного рода соображениям“»[56] (см. выше, стр. 542).

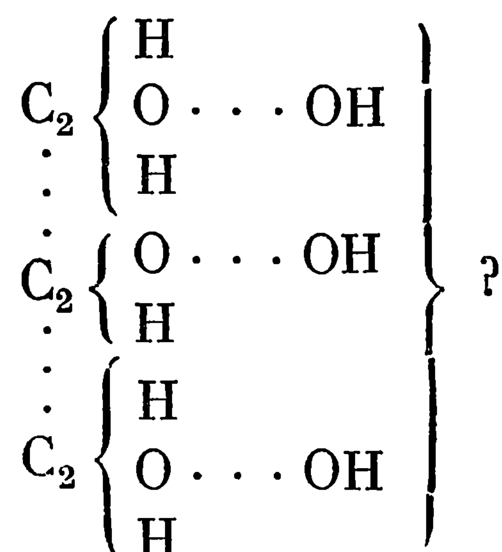
А. М. Бутлеров также критически отозвался о работе Купера; его критика имела более конкретный характер, чем у Вюрца.

В статье 1858 г. «Замечания по поводу новой химической теории Купера» А. М. Бутлеров указывает на произвольность формул Купера, на немотивированность того или иного распределения атомов. «Они (формулы Купера), конечно, выражают некоторые отношения сродства элементов при образовании тел, возникающих при их соединении, но все же напрашивается

вопрос, почему символы кислорода и водорода в формуле глюкозы



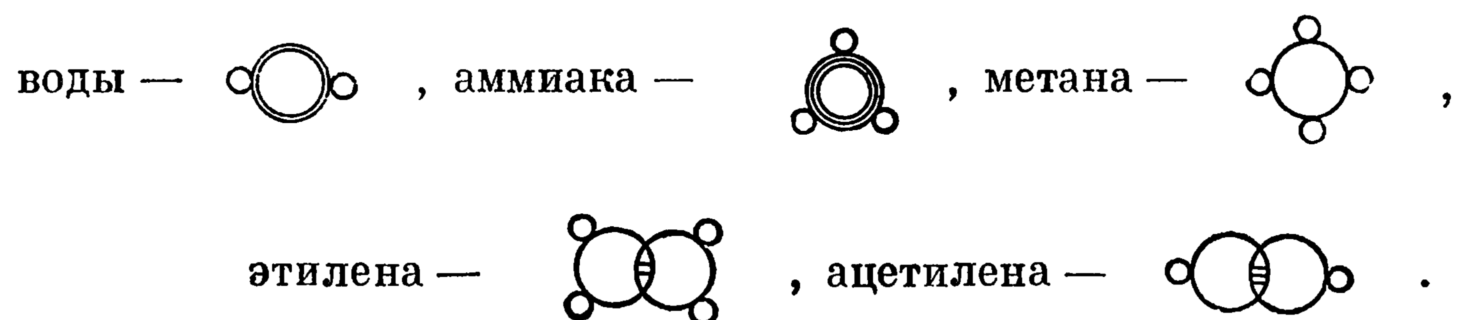
распределены именно этим, а не иным способом между углеродными атомами? Почему это распределение иное, чем в формуле глицерина, которая могла бы быть написана также аналогично формуле гликоля



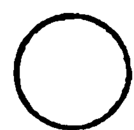
Количество сродств, действующих при образовании сложного тела, повидимому, не обусловливает такое определенное распределение!». Этим А. М. Бутлеров подчеркивает, что одной атомности недостаточно для вывода подобных формул. Позднее

он давал все же положительную оценку взглядам Купера и считал их близкими к теории химического строения [57].

Через три года после Купера с подобной же, но значительно более широкой попыткой изображения органических соединений конституционными формулами выступил Лошмидт. В своей опубликованной в Вене в 1861 г. брошюре [58] он дал 368 (!) «конституционных формул органической химии в графическом изображении». К построению их Лошмидт подходил как физик. Он рассматривал атомы как мельчайшие материальные частицы, находящиеся внутри сфер действия сил притяжения и отталкивания. При сближении атомов эти силы приходят в равновесие, и атомы как одного и того же, так и разных элементов удерживаются друг около друга в некотором равновесном положении. Сферы действия околоатомных сил Лошмидт условно обозначал кружками, причем атомы углерода и водорода обозначались простыми кружками, кислорода—двойными, азота—тройными. В качестве примеров приведем следующие формулы:



Лошмидт считал, что трудно составить себе какое-либо правдоподобное представление о способе связи шести углеродных атомов в бензоле, и изображал его ядро символом



, рассматривая последнее как шестиатомный (Sechs-stelliges) элемент. Отсюда формула бензола — .

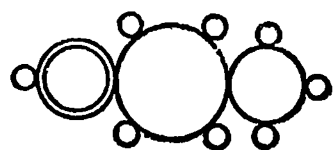
Количественные отношения между соединяющимися атомами определяются, по мнению Лошмидта, атомностью, или, как он выражался, «поллентностью» (Pollenz). Лошмидт говорит

в том же смысле и о «числе мест» (Stellenzahl), которые атом данного элемента способен предоставить другим элементам в сфере действия своих сил. Каждое органическое соединение состоит из «ядра» или «ядер» («ядро—все непосредственно связанные друг с другом углеродные атомы») и «насадки» (Aufsatz — «совокупность всех остальных элементов, которые замещают все места вокруг ядра в соединении»).

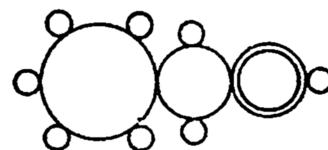
При выводе формулы этилового спирта Лошмидт рассуждает следующим образом: если в молекуле C_2H_6O имелись бы два ядра, то общая поллентность ядер была бы равна 8, насадка — также 8. Тогда единственной формулой для спирта была бы такая: . Однако спирт является членом ряда: уксусный альдегид, уксусная кислота, гликоль и т. д.—соединений, легко переходящих друг в друга и содержащих ядро из двух атомов углерода. Поэтому для этилового спирта единственной формулой может быть такая: .

При выборе формулы Лошмидтом в данном случае, как и в ряде других, уже руководили, в противоположность Куперу, химические соображения.

Среди многих рассмотренных Лошмидтом формул ему приходилось наталкиваться на большое число случаев изомерии. Он считал, что изомерия может обусловливаться различным расположением атомов насадки на одном и том же ядре, полимерными и метамерными отношениями. В качестве примера метамерных соединений он указывает на муравьинокислый метил и уксуснокислый этил. Изомерия бензилового спирта и крезола представлялась следующим образом:

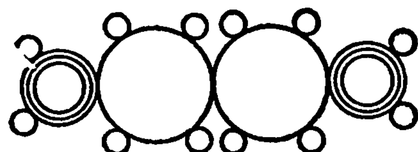


крезол

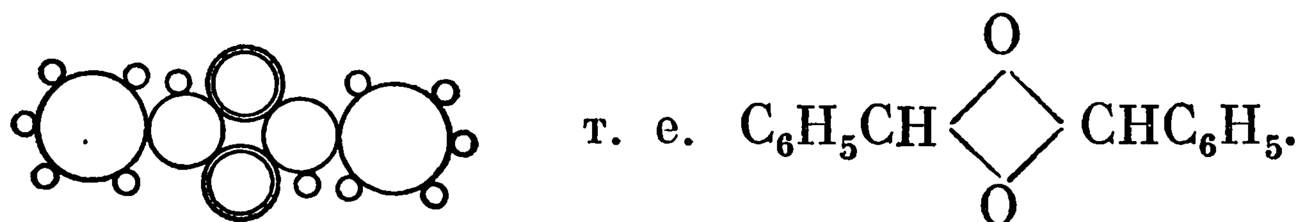


бензиловый спирт

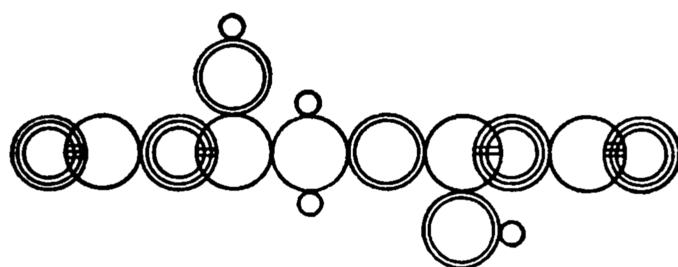
Что метод вывода формул Лошмидта был, однако, в достаточной степени абстрактен и просто спекулятивен, свидетельствуют ошибки, допущенные им в свете теории строения. Так, верно написав формулу бензидина

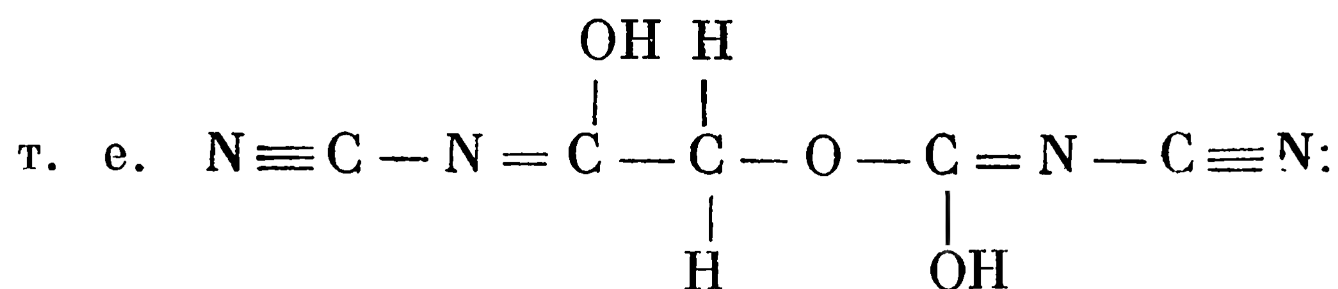


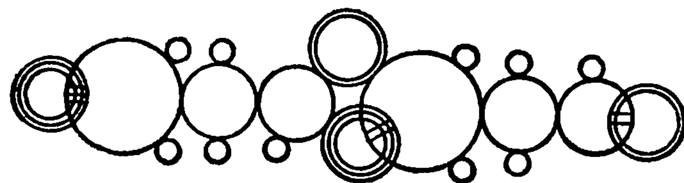
он для бензоина дает следующую неправильную формулу:

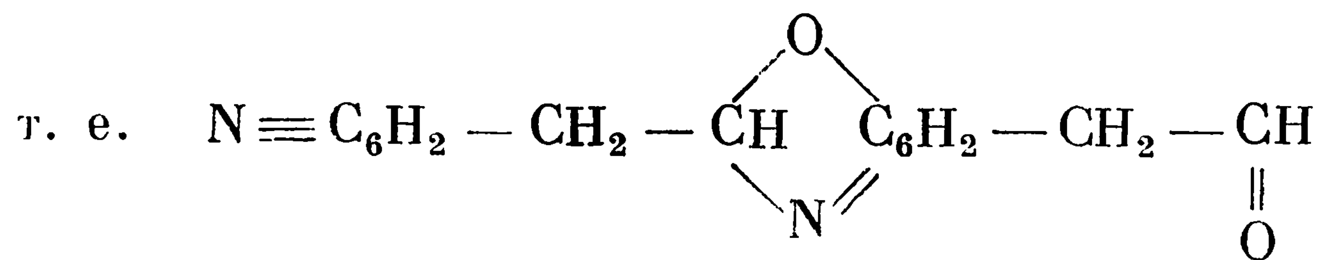


Не располагая химическими данными, Лошмидт пытался вывести чисто умозрительным путем даже такие сложные формулы, как формулы мочевой кислоты и индиго («индина»):









Работа Лошмидта прошла почти незамеченной современниками. Только Кекуле в своей статье «О конституции ароматических соединений» упоминает, что он предпочитает свои графические формулы формулам Лошмидта.

Таково было состояние теории органической химии во второй половине 50-х годов прошлого века. Столь влиятельные и авторитетные ее представители, как Кольбе и Вюрц, были настроены резко против всяких попыток выяснения взаимной связи атомов в молекулах и считали подобную задачу принципиально неосуществимой. Кекуле, который почти вплотную подошел к основным положениям теории строения, оказался в плену старых традиций и авторитета Жерара, в последний момент воздержался от решительных шагов в создании новой теории и отступил на позиции теории типов.

Малоизвестные ученые Купер и Лошмидт, основываясь на правильных теоретических предпосылках, проявили блестящую интуицию в выводе формул отдельных соединений и дали ряд схем, намного опередивших их время, но не смогли обосновать своих взглядов опытными данными и потому не имели успеха.

К началу 60-х годов XIX в. собрался большой опытный и теоретический материал, который мог бы послужить для возникновения новой теории, но химия продолжала оставаться в «неловком положении», по словам А. М. Бутлерова [59], благодаря тому, что теория отставала от фактов. Почетная задача создания новой теории выпала на долю великого русского химика А. М. Бутлерова.

Мы не знаем точно, как и когда именно сложились у А. М. Бутлерова те основные положения теории химического строения, которые были высказаны им в докладе «О химическом строении веществ» (1861).

О развитии взглядов А. М. Бутлерова в 50-е годы можно все же составить себе некоторое представление на основании его

собственных воспоминаний [2], анализа его работ и воспоминаний В. В. Марковникова [4,60]. Судя по первой работе А. М. Бутлерова «Об окисляющем действии осмиевой кислоты на органические тела». опубликованной в 1852 г., он придерживался в то время теории радикалов. Согласно воспоминаниям В. В. Марковникова [60], лекционные курсы А. М. Бутлерова по органической химии до поездки за границу в 1857 г. читались им «по подробному учебнику Либиха». Однако, по собственным воспоминаниям А. М. Бутлерова [2], он еще с 1854 г. по совету Н. Н. Зинина стал знакомиться с работами Жерара и Лорана, и к 1857 г. идеи французских ученых сделались ему уже близки. Поездка за границу укрепила его в мнении, что теория радикалов является пройденным этапом в развитии химии, и, возвратясь в Казань, он стал читать курс органической химии, придерживаясь теории типов Жерара, но относился к ней критически и, как пишет В. В. Марковников [60], «в интимных разговорах он указывал на слабые стороны этой системы». О том же свидетельствует статья А. М. Бутлерова «Замечания по поводу новой химической теории Купера» (декабрь 1858 г.), где он прямо говорит: «пришло время итти дальше Жерара»[61]. Однако он ограничился в то время тем, что выдвинул на первый план «типы молекулярной структуры», которые сближал с механическими типами Дюма. В основу курса 1859—1860 гг. были положены углеродистые типы, тогда как типы Жерара занимали подчиненное положение. С 1860 г. А. М. Бутлеров начал уже проводить на лекциях идеи химического строения [60].

Причины, побудившие А. М. Бутлерова признать типические воззрения недостаточными для обобщения накопившегося фактического материала, изложены им самим в докладе «О химическом строении веществ». Эти причины таковы: необходимость нескольких рациональных формул для одного и того же вещества, сложность кратных и смешанных типов, невозможность при помощи типических представлений выразить реакции присоединения и т. д.

Первое и почти законченное выражение основных положений

теории строения дано А. М. Бутлеровым в том же докладе. Новым и важным явилось определение химического строения. «Исходя от мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

В немецком варианте статьи это определение звучит несколько иначе: «Von der Annahme ausgehend, dass einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers Theil nimmt, innewohnt, möchte ich diesen chemischen Zusammenhang, oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper, mit dem Namen der chemischen Structur bezeichnen» [62], т. е. «Полагая, что каждому химическому атому свойственно лишь определенное и ограниченное количество химической силы (сродства), с которым он участвует в образовании тела, я назвал бы химическим строением эту химическую связь или способ взаимного соединения атомов в сложном теле».

Сопоставляя оба определения, можно заметить, что русский вариант более конкретен в том отношении, что в нем говорится не вообще о химической связи атомов в молекуле, а о распределении действия химической силы (т. е. связей атомов друг с другом). В «Введении к полному изучению органической химии» химическим строением с еще большей определенностью называется «порядок химического взаимнодействия различных элементарных паев *, результатом которого будет существование определенной частицы» [63], а в 1879 г.

* Т. е. атомов элементов.

химическое строение определяется как «порядок химической связи, существующей между атомами в частице»[64].

Может показаться, что в определении понятия о химическом строении А. М. Бутлерова нет ничего нового по сравнению с тем, что говорил Кекуле о взаимной связи атомов в сложном теле. Однако данное А. М. Бутлеровым понятие о химическом строении явилось существенным шагом вперед, так как оно свободно от всякой сбивчивости и двусмысленности и, во-первых, подвело итог предшествующему развитию теоретической химии, а во-вторых, отграничив представление о распределении связей химических атомов от представления о распределении физических атомов в пространстве (об «относительном расположении атомов»), наметило реальную цель развития органической химии — установление химического строения органических соединений.

Что этот шаг, как и создание всякого научного понятия, порывающего с традициями прошлого, был труден, видно из той путаницы в понятиях о взаимной связи атомов, конституции и относительном расположении атомов, которую можно наблюдать в учебнике Кекуле, как было отмечено выше (стр. 546—547).

Для современного читателя может показаться не совсем понятным, почему А. М. Бутлеров в своем докладе противопоставляет «физические» и «химические» атомы. Следует иметь в виду, что в середине XIX в. физики и химики говорили об атомистической гипотезе, а не теории, и что самое существование физических атомов (в смысле этой гипотезы) считалось еще недоказанным. Для А. М. Бутлерова атомистическая гипотеза была «вероятной», и, выражая уверенность, вопреки мнению Жерара и Кольбе, в том, что будущее научит определять пространственное расположение атомов в частице, А. М. Бутлеров не соглашался с точкой зрения Кекуле, что последнее нельзя представить на плоскости бумаги[65]. Однако, считая установление пространственного положения атомов при современном состоянии науки еще невозможным, А. М. Бутлеров

предпочел говорить о химических атомах или наименьших количествах элементов, входящих в состав частиц [66], и благодаря этому избежал того тупика, в который зашли Жерар и Кольбе, и тех противоречий, в которых запутался Кекуле. Таким образом, понятие о химическом строении А. М. Бутлерова явилось не только итогом предшествующего развития органической химии, но и действенным началом для ее дальнейшего движения вперед.

Понятие о химическом строении не является все же основным в теории А. М. Бутлерова. Центральное место в ней занимает выдвинутое им положение о зависимости химических свойств соединения от его строения, выраженное в следующих словах: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». В этом положении находится исток всего дальнейшего развития органической химии, ибо оно означает, что химическое строение сложного вещества может быть установлено на основании его превращений, а химические свойства его, или, иначе говоря, реакционная способность — предсказана на основании химического строения. Это положение оказалось полностью революционным для своего времени.

В развитие этого положения А. М. Бутлеров указывает, что для определения химического строения могут быть использованы все виды реакций: соединения (синтеза), разложения (анализа) и двойного обмена (замещения). Само собой разумеется, что такое определение, по мнению А. М. Бутлерова, будет возможным только в том случае, если остатки молекул, непосредственно не затрагиваемые, будут сохранять свое химическое строение. В дополнение он дает восемь правил, которые могут способствовать установлению химического строения. Часть их (1, 3, 4, 5, 7) является отражением уже существовавших теоретических воззрений; другая часть (6 и 8) объясняет механизм реакций присоединения и принадлежит А. М. Бутлерову.

С центральным положением теории химического строения о зависимости химических свойств соединения от его строения тесно связано высказывание А. М. Бутлерова о значении формул строения. Он считал, что для каждого соединения возможна лишь одна такая формула, причем в будущем, когда будет полностью выяснена зависимость свойств от строения, формула соединения будет выражать все свойства.

Если бутлеровское определение химического строения является существенным шагом вперед по сравнению со взглядами Кекуле, то сама постановка вопроса о выводе формул строения — на основании зависимости химических свойств вещества от его строения (и наоборот) — коренным образом отличается от того априорного метода, при помощи которого Купер и Лошмидт конструировали свои конституционные формулы.

Мы остановились сравнительно подробно на историческом докладе А. М. Бутлерова потому, что он содержит основные отправные положения теории химического строения, получившие в его последующих работах дальнейшее теоретическое и экспериментальное развитие. Кроме того, этот доклад ввиду сжатости изложения может доставить больше затруднений современному читателю, чем другие работы А. М. Бутлерова.

Следует отметить, что идеи А. М. Бутлерова не были оценены его современниками; они не поняли всей глубины и плодотворности высказанных им мыслей, и потребовался ряд теоретических и экспериментальных работ и критических выступлений А. М. Бутлерова для того, чтобы его идеи вошли в науку.

Чтобы понять направление работ А. М. Бутлерова в ближайшие после доклада в Шпейере два года, следует попытаться ответить на такой вопрос: чем может обусловливаться зависимость химических свойств соединения от его химического строения? На этот вопрос А. М. Бутлеровым были даны два следующих не исключающих друг друга ответа: 1) зависимость химических свойств соединений может обусловливаться различием единиц сродства многоатомных элементов; 2) она может объясняться взаимным влиянием атомов.

Наиболее удобными для изучения этой зависимости объектами представлялись соединения с одинаковым элементарным составом и молекулярным весом, но различными свойствами, иначе говоря — изомерные соединения. В начале 60-х годов прошлого века среди химиков господствовало ошибочное убеждение в существовании двух изомерных соединений состава C_2H_6, CH_3Cl, трех — состава $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_3Br_3$ и т. д., что могло быть объяснено только различием единиц сродства углеродных атомов, входящих в состав перечисленных соединений. В 1862 г. А. М. Бутлеров уделил основное внимание разработке этой гипотезы, первый набросок которой он привел в докладе «О химическом строении веществ» (правило 2)[67]. Подробно вопрос о различии единиц сродства углеродного атома он рассматривает в статье «О сродстве многоатомных паев» * (и сообщает, что приступил к его опытной проверке), а вопрос о различии единиц сродства атома азота — в статье того же года «Об аминах». Повидимому, на основании опытов, проведенных в Казанской лаборатории, А. М. Бутлеров уже в 1863 г. пришел к убеждению о несостоятельности этой гипотезы. Позднее он выступал с критикой приверженцев ее (Эрленмейер, Кольбе), так как видел в ней помеху для дальнейшего развития теории химического строения.

Вторым ответом на вопрос о причине зависимости свойств от химического строения соединений может быть, как отмечено выше, взаимное влияние атомов в частице. На возможность его изучения А. М. Бутлеров указывал еще в докладе «О хими-

* Мысль о различии единиц сродства углеродного атома А. М. Бутлеров иллюстрирует в этой статье следующим образом: «...если возьмем грубый пример и, предположив, что у четырехатомного пая углерода все 4 единицы сродства различны, представим его себе в виде тетраэдра, у которого каждая из 4-х плоскостей способна связать 1 пай водорода, то, не имея возможности обозначить каждую плоскость по способу оказываемого ею притяжения и определить положение ее, мы, тем не менее, можем утверждать, что это притяжение различно для каждой плоскости, и можем охарактеризовать это различие, хотя не знаем, которой из плоскостей принадлежит именно тот или другой способ действия».

ческом строении веществ», когда говорил, что «дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет... какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы, но химически не действующие друг на друга»[68]. В статье «О сродстве многоатомных паев», которую А. М. Бутлеров посвятил гипотезе о различии единиц сродства, он высказал предположение, что это различие, быть может, не является абсолютным, а «условливается этим влиянием». Идея о взаимном влиянии атомов в частице получила дальнейшее развитие и обоснование в работе «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии» (1863). Прежде чем перейти к ней, следует остановиться на статье «Об образовании мочевин» (1862)[69]. В этой работе А. М. Бутлеров впервые на примере циановой кислоты с удивительной ясностью излагает свой взгляд на способность ее существовать в двух формах, т. е. на явление, которое впоследствии было названо таутомерией. Именно здесь мы встречаемся с первым высказыванием А. М. Бутлерова о таутомерных превращениях (а не в статье «Об изодибутилене»[70] 1877 г., как это обычно отмечается историками химии).

Работа «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии»[71] показывает, что проблема изомерии органических соединений стала центральной среди интересовавших А. М. Бутлерова вопросов. В этой работе он дает глубокое объяснение изомерии с точки зрения взаимного влияния атомов. Так, например, гидроксил и аминогруппа в изомерных гликоколе и амиде гликолевой кислоты («гликоламиде») ведут себя по-разному в зависимости от того, с каким атомом углерода («окисленным» или «гидрогенизированным») они соединены. «Это значит, что два элементарных атома, соединенные не непосредственно (а через третий), могут тем не менее... влиять на характер друг друга»[72].

Работа «О различном объяснении некоторых случаев изомерии» является одной из наиболее важных работ в первый период развития теории химического строения; после ее появления наме-

тился перелом в отношении ряда крупнейших европейских химиков к теории строения. В работе содержится обстоятельная и глубокая критика взглядов Кекуле и Кольбе, особенно непоследовательности их в проведении принципа атомности и идей теории химического строения. На многочисленных примерах А. М. Бутлеров показывает, каким должно быть строгое и последовательное проведение этих идей при объяснении различных случаев изомерии. Необходимо отметить, что А. М. Бутлеров, глубоко убежденный в правоте своих мыслей, в том, что они являются «естественным выводом из современного фактического развития науки» [73], и в том, что «существует толпа фактов, необходимо влекущих каждого к одним и тем же выводам»[74], особенно в разбираемой статье был склонен сближать со своими выводы Кекуле и Кольбе, ошибочно истолковывая некоторые их высказывания в духе теории химического строения.

Статьей «О третичном псевдобутильном алкоголе» (1864) [75] начинается ряд работ А. М. Бутлерова, в которых теория химического строения получает убедительное подтверждение в синтезах новых соединений. «Третичный псевдобутильный алкоголь» (триметилкарбинол) впоследствии послужил исходным веществом для подавляющего большинства синтетических работ А. М. Бутлерова, посвященных развитию и обоснованию теории строения. Вслед за получением триметилкарбинола А. М. Бутлеровым было предсказано существование ряда других третичных спиртов. «Правда,— справедливо замечает А. Е. Арбузов[76],— существование трех классов спиртов было предсказано еще Кольбе на основании своеобразной теории замещения, однако его блестящие предсказания и их фактическое подтверждение не могли защитить позиций Кольбе. Наоборот, получение триметилкарбинола для укрепления теории химического строения имело почти такое же значение, как открытие неизвестных предсказанных Менделеевым элементов для укрепления и признания периодического закона».

В этой же статье А. М. Бутлеров подверг всесторонней критике гипотезу о различии единиц сродства, после чего

один из самых убежденных ее приверженцев — Эрленмейер — перестал выступать в ее защиту, а вскоре и совсем отказался от нее. Следует отметить, что только после того, как Эрленмейер стал последовательно проводить идеи теории химического строения, он дал ряд важных и интересных в теоретическом отношении работ (таковы работы 1865—1866 гг., касающиеся строения непредельных соединений). Подобным же образом Кекуле, лишь окончательно оставив, под влиянием критики А. М. Бутлерова и успехов теории химического строения в объяснении явлений изомерии, типические взгляды, смог высказать чрезвычайно плодотворную гипотезу о строении бензола, в какой-то степени, повидимому, навеянную рассмотренной выше работой Лошмидта, и тем положить начало широкому развитию химии ароматических соединений во второй половине XIX в.

В 1864 г. А. М. Бутлеров опубликовал также и вторую важную статью — «О систематическом применении принципа атомности к предсказанию случаев изомерии и метамерии» [77]. В ней А. М. Бутлеров, исходя из понятия о химическом строении, показывает, как, опираясь на атомность элементов, можно исчерпывающим образом выводить все теоретически-возможные изомеры с данной эмпирической формулой. Он подчеркивает, что большинство выведенных таким образом изомеров в действительности не существует, но считает, что решение вопроса о том, «почему одни молекулы не способны, а другие способны к существованию», является одним «из наиболее важных шагов, которые наука должна сделать в ближайшем будущем» [78] на основании тщательного изучения физических и химических свойств соединений.

В этой же статье А. М. Бутлеров впервые предсказывает возможность изомерии среди предельных углеводородов, которая отвергалась такими крупными химиками того времени, как Вюрц и Шорлеммер, а одно время и им самим. Он приводит в статье формулы строения изомерных бутанов, пентанов и хлористых бутилов.

В 1864—1866 гг. в Казани вышло тремя выпусками знаменитое бутлеровское «Введение к полному изучению органической химии», являющееся первым руководством органической химии, полностью построенным на идеях теории химического строения. В основу систематики здесь впервые положено химическое строение органических соединений, и этот принцип проводится во всех учебниках и руководствах органической химии, появившихся после «Введения», вплоть до наших дней.

Первый выпуск (1864) посвящен изложению основ теории строения; второй (1865) и третий (1866) посвящены «частностям» и рассматривают все классы органических соединений с точки зрения этой теории. Сам А. М. Бутлеров говорит о фактической части «Введения», что она «предназначается не для специального ознакомления с каждым углеродистым соединением в отдельности, а для того, чтобы представить в ярких чертах всю систему этих соединений с их взаимными отношениями и показать основания, на которые опираются новейшие теоретические воззрения» [79].

Опираясь на анализ огромного фактического материала, изложенного во «Введении», А. М. Бутлеров в заключительной специальной главе «Очерк химического значения элементарных паев в частицах углеродистых соединений» дал дальнейшее развитие основному положению теории химического строения о зависимости химических свойств от химического строения. Отправляясь от идеи о взаимном влиянии атомов, он пишет: «правилу этому можно дать теперь следующий вид: химические отношения каждого элементарного пая, находящегося в сложном теле, определяются с одной стороны его натурой и способом химического помещения в частице, с другой — натурой, количеством и химическим расположением остальных паев, заключенных в той же частице». Конкретизируя это положение, А. М. Бутлеров приводит ряд частных обобщений, например: хлор в хлорангидридах кислот под влиянием кислорода обладает значительно большей подвижностью, чем хлор в

галоидных алкилах; в свою очередь хлор в галоидных алкилах отличается разной подвижностью в зависимости от строения углеводородных радикалов: он легче «выменивается» на гидроксил, если соединен с третичным алкилом. Подобные же обобщения А. М. Бутлеров приводит и для других элементов — водорода, кислорода, азота, углерода и т. д. В заключение он говорит: «Обобщения эти еще очень шатки и поверхностны, но, руководясь ими, уже нередко можно, с достаточной вероятностью, делать заключения о химическом строении вещества по его превращениям и, наоборот, предвидеть до некоторой степени свойства тела, имеющего определенное известное химическое строение. — При большей разработке такие обобщения без сомнения приобретут более твердые основания,— более определенный вид и заслужат название законов» [80]. В дальнейшем, исходя из идей А. М. Бутлерова, его ближайший ученик В. В. Марковников дал ряд новых обобщений («правил Марковникова»), касающихся реакций замещения, присоединения к непредельным молекулам галоидоводородных кислот и воды и отщепления тех же соединений с образованием непредельных веществ.

1865 годом датируется статья «О третичных алкоголях» [81], в которой А. М. Бутлеров сообщает о синтезе трех высших гомологов триметилкарбинола, предсказанных им годом ранее. Это — первые синтезы, которые он осуществил по заранее намеченному плану, руководясь теорией строения. После этих синтезов отрицать принципы теории могли только ученые, сознательно закрывавшие глаза на факты. Сам А. М. Бутлеров в следующих словах подводит итог той борьбе, которую ему пришлось вести в течение последних четырех лет: «принцип химического строения принят уже, под тем или другим названием, большинством химиков-теоретиков, и прежде всего нужно строгое и полное проведение его» [82]. С этой точки зрения он подвергает критике, с одной стороны, Кольбе, допускавшего существование изомерии кетонов, невозможной согласно теории строения, а с другой стороны, — Крум-Брауна

и Шорлеммера за отрицание изомерии предельных углеводородов, предсказываемой теорией строения.

В 1866 г. в 3-м выпуске «Введения» А. М. Бутлеров сообщил уже и об экспериментальном подтверждении этого предсказания — о получении им изобутана («триметилформена»)[83]. Более подробное сообщение об этом появилось в 1867 г. под названием «О производных тримэфилкарбинола. Изомерия углеводородов предельных C_4H_{10} и бутиленов C_4H_8 и т. д.» [84]. Кроме изобутана им был получен отщеплением воды от триметилкарбинола бутилен, обладающий разветвленной углеродной цепью (изобутилен). Предположение о существовании его он высказал еще в 1865 г.[85] Синтез и изучение превращений этих углеводородов послужили началом ряду работ А. М. Бутлерова, его учеников и многих других русских и иностранных химиков. Эти работы получили особенно широкое развитие в XX столетии и привели к важным практическим результатам.

В 1867—1868 гг. в Лейпциге появился немецкий перевод «Введения к полному изучению органической химии» с дополнениями автора. В одном из них указывается, что хотя принципы теории химического строения можно считать общепринятыми, у ее сторонников имеются «небольшие несогласия во взглядах, большинство которых таковы, что существующие факты едва ли достаточны для их примирения» [86]. Это относилось в первую очередь к непредельным соединениям, природа которых рассматривалась по-разному. Одни химики предполагали в них существование двухатомного углерода, или, в иной формулировке, наличие двух свободных единиц сродства при одном и том же углеродном атоме; другие — существование свободных единиц сродства у разных атомов углерода; третьи — наличие кратных связей. Последнюю точку зрения с 1865 г. защищал Эрленмейер, но приводимое им экспериментальное подтверждение ее не было достаточно убедительным[87].

Получение А. М. Бутлеровым изобутилена явилось сильным доводом против первой из приведенных выше гипотез; правило В. В. Марковникова об отщеплении воды и галоидоводородной

кислоты от спиртов и галоидопроизводных говорило за то, что если свободные единицы сродства и существуют, то они должны находиться у соседних атомов углерода. Совершенно логичным было сделать следующий шаг и предположить, что здесь дело вообще не в свободных единицах сродства, а в существовании кратных связей между атомами углерода. Именно так и понял А. М. Бутлеров вышеприведенное правило В. В. Марковникова. Оставалось только дать последнему предположению экспериментальное доказательство, что и было сделано А. М. Бутлеровым в работе «О химическом строении некоторых непредельных углеводородов» (1870) [6]. Отщепляя бромистый водород от бромистого изобутилена $(CH_3)_2CBr—CH_2Br$, он получил бромистый изокротил, для которого допускал такое строение:



То обстоятельство, что от бромистого изокротила не удалось отнять молекулу бромистого водорода, А. М. Бутлеров счел доказательством существования двойной связи в бромистом изокротиле, а следовательно, и доказательством предположения, что углеродные атомы в непредельных соединениях связаны «между собой вдвойне или втройне».

В течение 70-х годов А. М. Бутлеров занимался главным образом синтезом соединений, предсказанных теорией, изучением полимеризации непредельных углеводородов и установлением химического строения получающихся при этом продуктов *. Попутно он касался также некоторых теоретических вопросов. Большой интерес в теоретическом отношении представляют, например, его работы «О получении три-

* Детальному рассмотрению этих работ посвящена помещенная далее статья А. Д. Петрова.

метилуксусной кислоты»[88] и «О химическом строении пинаколина» [7], в которых он впервые правильно разъясняет механизм пинаколиновой перегруппировки. Следует отметить, что еще в докладе «О химическом строении веществ» А. М. Бутлеров предвидел такого рода «превращения», при которых происходят изменения частей молекул, непосредственно не затрагиваемых реакцией. Он полагал, что и для подобных случаев будут выведены общие законы на основании тщательного изучения химического строения реагирующих веществ [89]. Превращение пинакона в пинаколин является блестящим примером такой аномальной реакции, механизм которой А. М. Бутлеров сумел вскрыть*, с достоверностью установив химическое строение пинаколина, причем ему пришлось опровергнуть ошибочные взгляды других исследователей.

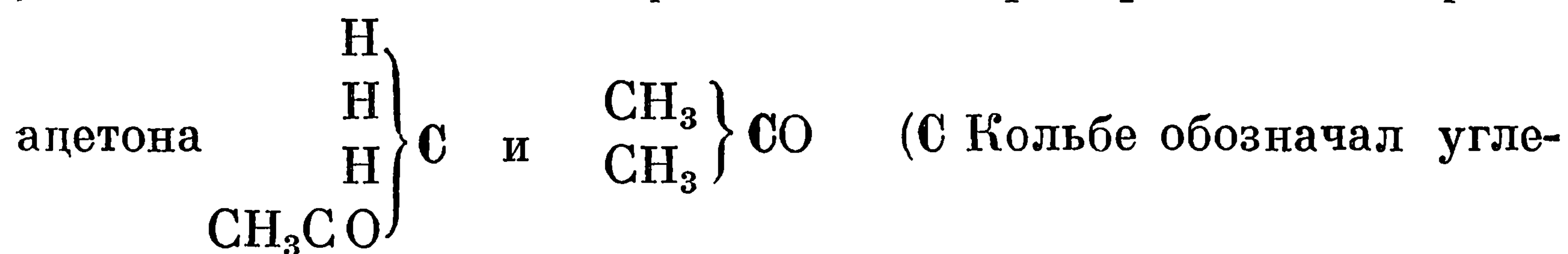
Еще большее значение для теории органической химии имеют мысли, развитые А. М. Бутлеровым относительно явлений обратимой (равновесной) изомеризации. В 1877 г. им по сути дела были высказаны принципиальные идеи учения о таутомерии. Статья Лаара «О возможности нескольких формул строения для одного и того же соединения» (1885) [91], в которой он предложил самый термин «таутомерия», по своему основному содержанию близка к тому, что писал А. М. Бутлеров. Однако истолкование Лаара явлений таутомерии как постоянного механического перемещения атомов в молекуле между различными «зонами соединения» было опровергнуто, как только химикам удалось выделить «таутомеры» в индивидуальном состоянии. Наоборот, точка зрения А. М. Бутлерова является общепризнанной в настоящее время. Безусловно, в создании основ учения о таутомерии приоритет принадлежит А. М. Бутлерову,

* С перегруппировками во время реакции А. М. Бутлеров столкнулся впервые, повидимому, в 1868 г., когда он (вместе с М. Осокиным), действуя на иодгидрин этиленгликоля цинкалкилами, получил не первичные, а вторичные спирты[90]. А. М. Бутлеров установил тогда только фазу реакции, во время которой происходит перегруппировка, без того, однако, чтобы объяснить ее механизм.

который впервые высказал свои взгляды в этом отношении, как было отмечено выше, еще в 1862 г.

Несмотря на то, что теория химического строения уже к концу 60-х годов стала господствующей теорией органической химии, в течение 70-х и даже 80-х годов все же продолжались отдельные выступления против нее со стороны некоторых крупнейших химиков того времени. В Германии основным противником теории строения продолжал быть Кольбе. Оставив во второй половине 60-х годов эквивалентные веса и типы C_2O_4 и C_2O_2 ($C = 6$, $O = 8$), он перешел к типу CH_4, т. е., в сущности говоря, сделал то, к чему призывал его А. М. Бутлеров еще в 1863 г.[92]

Приняв тип CH_4, Кольбе широко продолжал пользоваться методом замещения для вывода формул органических соединений. При этом он выдвинул дополнительную гипотезу, что при замещении «коренной радикал» (Stammradikal) «доминирует» над тем радикалом, который вступает в соединение как заместитель [93]. В связи с этим Кольбе различал, например, два изомерных



род коренного радикала).

Вот эту-то форму теории замещения Кольбе и противопоставил теории химического строения, основ которой он не понимал и которую критиковал и отвергал не за ее существо, а на основании следующих неубедительных доводов. Он указывал, что многочисленные ее сторонники не достигли единогласия в определении понятия химического строения, что они порой слишком поспешно и необоснованно выводят структурные формулы. При этом Кольбе не давал себе труда проанализировать основное и наиболее строгое направление в теории химического строения, представляемое А. М. Бутлеровым и его

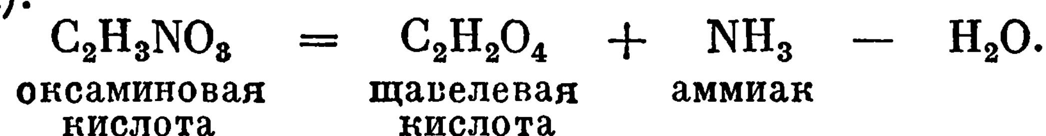
школой. Особенно удивительным с нашей точки зрения являются упреки Кольбе по адресу теории химического строения в том, что она «на трудные вопросы отвечает так легко, что совсем молодые, неопытные химики могут о них говорить и судить...», что она «обещает слишком много» в объяснении явлений природы, а это, по мнению Кольбе, вызывает сомнения и недоверие к любой теории. Преимущество своих взглядов он видел в том, что они не были способны объяснить всего и оставляли кое-что необъясненным на будущее [94].

Взгляды Кольбе даже для своего времени представлялись явным анахронизмом; против них в Германии выступили Гейнц [95] и Клаус [96], а в Италии Канниццаро [97], разбирая полемику между Гейнцем, Клаусом и Кольбе, высмеял позицию последнего.

Во Франции главным противником теории химического строения на протяжении 60-х, 70-х и 80-х годов был крупнейший французский химик-синтетик Бертло. Он придерживался своеобразной теории замещения — теории генераторов. Согласно этой теории, конституция соединения, под которой Бертло понимал совокупность его физических и химических свойств, выражается уравнением его образования, или, иными словами, генетическим уравнением [98]. Поэтому различие в свойствах изомеров определяется, по Бертло, не разницей в их строении, а различием генераторов (исходных веществ, из которых они получены), а в случае одинаковых генераторов — различной последовательностью их вступления в реакцию *.

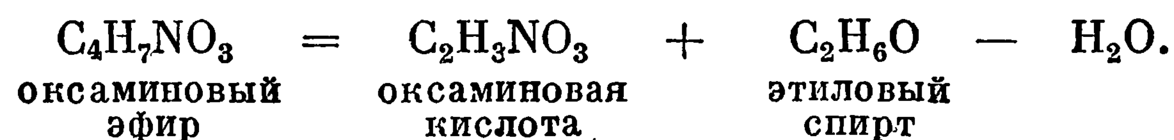
---

* Например, если сначала реагируют щавелевая кислота и аммиак с выделением воды, то получается оксаминовая кислота (формулы модернизированы):



$$C_2H_3NO_3 = C_2H_2O_4 + NH_3 - H_2O.$$

Далее при реакции оксаминовой кислоты со спиртом получается ее этиловый эфир

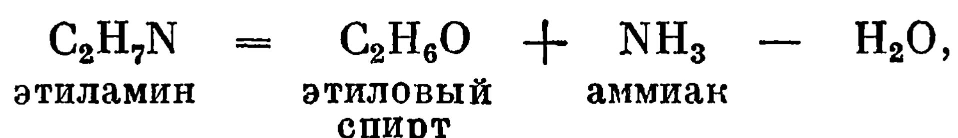


$$C_4H_7NO_3 = C_2H_3NO_3 + C_2H_6O - H_2O.$$

В основе образования органических соединений лежит, по Бертло, принцип замещения. Так, например, из формена (метана) C_2H_4 ($C = 6$) замещением H_2 на H_2O_2 ($O = 8$), O_4, C_2H_4, Cl_2, HCl, AzH_3 ($Az = N$) и т. д. образуются метиловый спирт $C_2H_2(H_2O_2)$, муравьиная кислота $C_2H_2(O_4)$, «гидрюр этилена» (этан) $C_2H_2(C_2H_4)$ и т. д. [100]

Бертло выступал против теории химического строения с позиций крайнего эмпиризма. Он видел преимущество своих генетических уравнений в том, что они свободны от всяких гипотез и являются простым выражением фактов. Возражения Бертло вызывало прежде всего учение об атомности — один из основных отправных пунктов теории строения. Критикуя в первую очередь представления о постоянной атомности, защищаемые Кекуле, и характеризуя их как «научный мистицизм», Бертло вместе с этим называл и всю теорию атомности «иллюзорной» и «гадательной системой»[101]. Далее Бертло обвинял теорию химического строения в статичности ее представлений и в том, что ее формулы не отражают постоянного движения атомов в молекулах, т. е. не дают динамической картины материи[102].

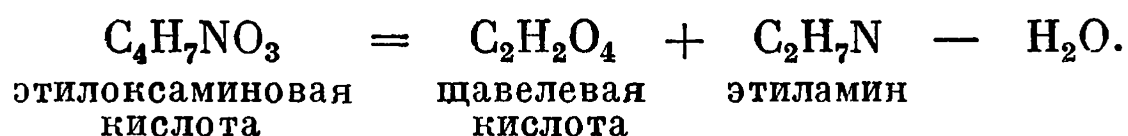
С другой стороны, если сначала реагируют спирт и аммиак



$$C_2H_7N = C_2H_6O + NH_3 - H_2O,$$

этиламин = этиловый спирт + аммиак

а затем полученный этиламин взаимодействует со щавелевой кислотой, то образуется изомерная оксаминовому эфиру этилоксаминовая кислота



$$C_4H_7NO_3 = C_2H_2O_4 + C_2H_7N - H_2O.$$

этилоксаминовая кислота = щавелевая кислота + этиламин

Однако даже и на этом приводимом Бертло примере легко убедиться, что порядок взаимодействия одних и тех же генераторов может быть различен, а вещества получаются одни и те же. Так, в данном случае оксаминовый эфир образуется не только по вышеприведенному уравнению, но и тогда, когда из щавелевой кислоты и спирта сначала получается кислый эфир щавелевой кислоты, а затем последний реагирует с аммиаком [99].

Критика Бертло теории химического строения носила более серьезный характер, чем критика ее со стороны Кольбе. В известной степени ответом на замечания Бертло является доклад Бутлерова «Современное значение теории химического строения» [8], хотя в основном он вызван выступлениями против этой теории в России.

Русскими критиками теории химического строения были такие авторитетные ученые, как Д. И. Менделеев и Н. А. Меншуткин. Первый из них при всем своем глубоком уважении к А. М. Бутлерову и высокой оценке как его личных научных заслуг, так и успехов теории строения, за которой он признавал «достойные удивления результаты», тем не менее противопоставлял ей принцип замещения и принцип предела.

В трех изданиях «Основ химии», вышедших в 70-х годах, и в статье «Периодическая законность для химических элементов» (1871) Д. И. Менделеев высказывался против атомности элементов. Он писал: «вопросы об атомности и связи элементов определенными сродствами кажутся нам искусственными», поскольку нельзя представить себе неподвижной связи атомов в молекуле, так как атомистические представления признают «постоянное движение атомов в частице, подвижное равновесие, непрерывное перемещение»[103].

Д. И. Менделеев видел недостаток теории строения также и в том, что она не была достаточно универсальной и не могла быть распространена на молекулярные соединения, в то время как он, занимаясь исследованием растворов, пришел к мысли, что «границы, искусственно полагаемые между молекулярными и атомными соединениями, положительно вредят правильному ходу науки»[104]; теория же строения, по его мнению, воздвигала эти границы.

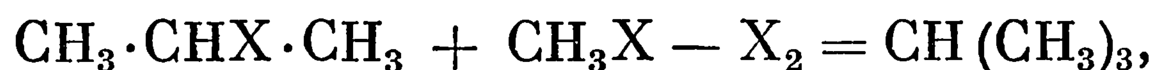
Если приведенные выше критические замечания не помешали Д. И. Менделееву признавать во многих случаях по меньшей мере равноправность теории химического строения и теории замещения и тождество выводов, к которым они

приходили, то по-иному относился к теории строения Н. А. Меншуткин.

Представляется поистине удивительным, как, несмотря на все успехи теории химического строения, он мог заявить в 1877 г., что «причина изомерии химических соединений неизвестна»[105], а в декабре 1878 г. выступить в заседании Русского физико-химического общества с большим докладом «Явления изомерии и их объяснение»[106], в котором развивалось это положение.

В докладе он заявил, что «для суждения о строении вещества мы имеем лишь гипотезы», а следовательно, объяснение изомерии теорией химического строения глубоко гипотетично. Подобно Бертло, Н. А. Меншуткин для объяснения изомерии предложил обратиться к реакциям образования (генетическим уравнениям). В этом он видел своеобразный «химический реализм», к представителям которого он причислял среди других Бертло и Д. И. Менделеева. Опираясь на высказывания последнего о принципе замещения, Н. А. Меншуткин развил теорию замещения, близкую к взглядам Бертло, о которых он говорит: «Такое рассмотрение явлений изомерии является вполне достаточным и при некотором изменении взглядов Бертло — способным охватить все явления изомерии. Это превосходная схема, удовлетворяющая, так сказать, текущим требованиям химии».

Иллюстрируя свои мысли, Н. А. Меншуткин приводил формулы, которые внешне ничем не отличаются от формул строения; например, изомерию двух бутанов он объяснял следующими уравнениями образования:



$$CH_3 \cdot CHX \cdot CH_3 + CH_3X - X_2 = CH(CH_3)_3,$$



$$CH_3 \cdot CH_2X + CH_3 \cdot CH_2X - X_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \text{ и т. д.}$$

Сам Н. А. Меншуткин категорически утверждал, что его формулы отличаются от формул химического строения, выражающих («гипотетические») связи между атомами элементов: «Формулы, употребляемые мною, суть сокращенные

уравнения образования; группы, в них встречающиеся, произошли от арифметических действий. Эти группы фиктивны, как само собой разумеется; это лишь условно принятый порядок различения изомеров».

Подобное выступление против теории химического строения в Русском физико-химическом обществе не могло остаться без ответа со стороны А. М. Бутлерова *, который в апреле 1879 г. выступил с большим докладом «Современное значение теории химического строения» [8]. Этот доклад по своей важности можно сравнить с первым докладом «О химическом строении веществ» и со статьей «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии».

Выступление А. М. Бутлерова представляет собой защиту теории химического строения и образцовое по форме и содержанию ее изложение, отличающееся сдержанностью и большим тактом. А. М. Бутлеров избегает даже называть по имени своих русских критиков.

Отвечая на критические замечания, А. М. Бутлеров прежде всего отводит упреки по адресу теории строения в статичности, подобные тем, которые делали Бертло и Д. И. Менделеев: «Мне достаточно только напомнить, что в настоящее время мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат».[108] С этой точки зрения А. М. Бутлеров выдвигает такое положение: «Химическое соединение представляет определенную зависимость движения атомов составных частей»[109]. Что под этой зависимостью движения атомов следует понимать химическую

* На страницах Журнала Русского химического общества еще в 1873 г. с критикой противников теории химического строения выступил молодой киевский химик А. И. Базаров[107].

связь, о которой говорят сторонники теории химического строения, вытекает с полной ясностью из приводимых им далее примеров. Вместе с тем цитированное выше положение является дальнейшим углублением понятия химического строения.

Далее А. М. Бутлеров отмечает, что нет никакой нужды связывать представление о постоянной атомности элементов с учением о химическом строении, как поступают его противники. О химическом строении можно говорить в каждом отдельном случае вне зависимости от того, какую атомность проявляет элемент в данном соединении, лишь бы она была известна.

А. М. Бутлеров указывает далее, что нет оснований упрекать теорию химического строения, как это делали некоторые критики, в игнорировании взаимного влияния атомов, несоединенных друг с другом непосредственно, и приводит ряд новых убедительных примеров этого влияния.

В ответ на упрек в недостаточной универсальности теории химического строения А. М. Бутлеров замечает, что это и не является необходимым условием и что в науке существуют понятия, как, например, понятие о химической частице, которые не приложимы ко всему материалу химии.

В качестве самого сильного довода против тех, кто предлагал заменить теорию строения формальными схемами замещения, А. М. Бутлеров приводит ее прекрасное соответствие с фактами. «Что учение о химическом строении существует ныне законно,— что оно уже отслужило немалую службу — доказательством те десятки тысяч фактов, которые были найдены благодаря именно этому учению и которые оно сумело предсказать заранее»[110].

Значительная часть доклада посвящена критике взглядов сторонников теории замещения. Отметив ошибочные взгляды Кольбе на изомерию, А. М. Бутлеров останавливается главным образом на теории генераторов и принципе метильного замещения. Он указывает, что теория замещения является теорией темной и запутанной по сравнению с теорией химического строения, что методы теории замещения недостаточны

в применении к непредельным соединениям и что если, следуя логике, рассматривать «генераторы самих генераторов», т. е. атомы элементов, из которых они образовались, то мы придем к той же теории химического строения.

Доклад «Современное значение теории химического строения произвел большое впечатление. Об этом можно судить по тому, что Д. И. Менделеев в 4-м издании «Основ химии» (1881) опустил свои нападки на «структуристов» и ввел в «Основы» понятие об атомности элементов, называя ее, правда, «эквивалентностью». С другой стороны, он попытался все же расширить свои взгляды на замещение применительно к непредельным органическим соединениям и опереться при этом на третий закон Ньютона[111].

Не так реагировал на доклад А. М. Бутлерова Н. А. Меншуткин. Он не только сохранил свое прежнее отрицательное отношение к теории химического строения, но в «Лекциях органической химии» (1884) и особенно в статье «Изомерия углеводородов по теории замещения» (1885)[112] суммировал возражения против нее: 1) «Не только число необходимых для теории строения допущений весьма велико, но и научный характер приведенных гипотез заставляет много желать, не представляя выводов из одного основного положения». Н. А. Меншуткин указывает, что эти гипотезы к тому же недоступны опытной проверке; примером может служить представление о химической связи. 2) Сторонники теории строения по-разному понимают ее важнейшие понятия: атомность элементов, единицы сродства, связь атомов и т. д. 3) Теория химического строения не является продолжением унитарной теории Жерара и Лорана.

Все сказанное служит, по мнению Н. А. Меншуткина, достаточным основанием для того, чтобы считать теорию строения не теорией, а схемой, подобной теории замещения, которая, однако, имеет то преимущество, что основана на простых положениях (уравнениях образования), доступных опытной проверке. Последнему, впрочем, противоречат следующие слова

Н. А. Меншуткина: «Метильная или иная группа или, лучше, первый и прочие остатки болотного газа, вводимые в наши формулы, не существуют, по моему мнению, в соединениях; остатки эти появляются в формулах вследствие арифметических операций над равенствами; остатки представляют орудие мышления, символ, а не нечто реально существующее». Этот методологически порочный подход Н. А. Меншуткина, как и его высказывание, приводившееся раньше (стр. 574—575), был одним из результатов того тлетворного влияния на естествоиспытателей, которое оказывает идеалистическая философия, если она проникает тем или иным способом в их научное мировоззрение*.

В ответ на эти высказывания Н. А. Меншуткина А. М. Бутлеров в том же 1885 году выступил с большой статьей «Химическое строение и „теория замещения“»[9]. В ней он указывает, что допущения и гипотезы теории химического строения, на которые нападал Меншуткин, вытекают из атомистической гипотезы, понятия об атомности и изомерии[113]. Химический атом и частица являются несомненной реальностью: «мы должны говорить о них,— пишет А. М. Бутлеров,— как о реальных предметах, если не хотим впасть в полнейшую темноту и неопределенность»[114]. Далее он писал, что мы имеем «не только право, но и обязанность говорить о наших частицах и атомах со всеми их отношениями, как о существующих на деле, и сохранять при этом уверенность, что суждения наши вовсе не будут отвлеченностями без реальной подкладки. Напротив, мы смело можем утверждать, что они сохранят известное отношение к тому, что действительно существует в объективном мире и познается нами обычным путем наблюдения, опыта и мышления»[114].

Столь же реальными являются связи между атомами в части-

---

* Следует отметить, что именно в эти годы, в период реакции, наступившей после общественного подъема 60-х годов, увлечение подобной философией стало модным даже среди ученых-естественников. Как раз против подобного увлечения и была написана в 1885 г. Н. Г. Чернышевским блестящая статья «Характер человеческого знания».

це; различием в связях объясняется явление изомерии, которое Н. А. Меншуткин считал необъяснимым. Кроме непосредственных связей между атомами существуют еще связи «другой категории», которые, как говорит А. М. Бутлеров, «можно назвать взаимным влиянием атомов, непосредственно между собою не соединенных»[115].

Теория химического строения принимает, в противоположность теории замещения, также реальность остатков в частице, представляющих известное «распределение связи»; поэтому неправильно противопоставление теории строения унитарной точке зрения. А. М. Бутлеров вообще отвергает обвинение теории строения в антиисторичности; наоборот, показав вкратце логический путь ее развития, он приходит к заключению, что «К понятию о химическом строении привела историческая необходимость»[116].

Переходя к критике «теории замещения», А. М. Бутлеров подчеркивает, что благодаря фиктивности ее уравнений формулы для изомеров могут быть выведены ею, лишь имея в виду химическое строение: «Схема замещения дает возможность правильно выводить и формулировать изомерии лишь тогда, когда строение представляется известным»[117]. А. М. Бутлеров считает, что всякая новая теория должна объяснять и предсказывать то, что не объясняется и не предсказывается другими теориями[118]. Сравнение с этих точек зрения теории химического строения и «теории замещения» является уничтожающим для последней. Поэтому «залог развития науки лежит очевидно не в отказе от химического строения, а в строгом последовательном применении и развитии его, избегая при этом, конечно, натяжек и крайностей»[116].

Доклад А. М. Бутлерова был последним его выступлением в защиту теории строения; в следующем году он скончался и не мог быть свидетелем полного торжества теории химического строения.

В Германии после смерти Кольбе в 1884 г. его школа примкнула к теории химического строения. В 90-х годах, оставив

свою теорию генераторов и эквивалентные веса, Бертло во Франции стал также применять эту теорию в своих работах и учебнике (4-е издание 1898 г.). В последних изданиях «Основ химии» Д. И. Менделеев заявил, что в основном вопросе — «понимании причин изомерии и связи отдельных атомов углерода» — у него нет разногласий с представителями теории строения[119]. Наконец, Н. А. Меншуткин, который в 80-годах еще продолжал резко выступать против теории химического строения, в 90-х годах, отбросив «теорию замещения» вместе с ее порочной методологией, превратился из противника в горячего сторонника теории строения. «Теория химического строения позволяет нам как бы проникнуть в глубину частиц органических соединений и показать, с какою неизменною правильностью появление определенных физических и химических свойств их находится в соотношении с определенным способом соединения атомов элементов в частицах». Эти слова принадлежат Н. А. Меншуткину[120].

В большинстве книг по истории химии [121] и руководств по органической химии создателями теории строения называются Кекуле и, реже, вместе с ним Купер. Имя Бутлерова встречается в отдельных случаях, причем часто о нем упоминают лишь для того, чтобы сказать, что он предложил новый термин «химическое строение». Лишь очень редко можно встретить у зарубежных историков химии [122] более объективную оценку заслуг А. М. Бутлерова.

Из всего сказанного ранее следует, что Купер никак не может быть назван автором теории строения. Он не создал никакой теории, а, исходя из положений о четырехатомности углерода и сцеплении углеродных атомов (последнее было высказано им независимо от Кекуле), предложил ряд формул строения органических соединений, часть которых, как оказалось впоследствии, отвечала действительности. Ни одна из предложенных Купером формул не подвергалась экспериментальной проверке и не была обоснована опытом, и поэтому его формулы являются при-

мером формальной трактовки понятий об атомности и связи атомов.

Кекуле, как было показано выше, высказал ряд правильных положений о связи атомов, выражая ее графическими формулами, но эти высказывания носили случайный и разрозненный характер, так как он продолжал до 1861 г. развивать теорию многоатомных радикалов. Можно добавить, что в основу 1-го выпуска 2-го тома его учебника, вышедшего в 1863 г., была положена также эта теория, т. е. кратные и смешанные типы. С 1861 по 1863 г. Кекуле применял в своих статьях почти исключительно эмпирические или в редких случаях типические формулы.

Несмотря на то, что за эти годы Кекуле не сделал ни одной попытки обобщения своих взглядов в духе теории химического строения и не провел ни одного исследования для проверки ее предсказаний, он нашел возможным во 2-м выпуске 2-го тома своего учебника (1864) заявить, что представления «о способе связи атомов»* развивались им последовательно еще с конца 50-х годов [124].

Это недобросовестное заявление Кекуле вызвало резкую отповедь В. В. Марковникова в его статье «К истории учения о химическом строении»[125]. Еще более резкую оценку заявления Кекуле мы находим в магистерской диссертации В. В. Марковникова. Он пишет, что Кекуле, не упоминая о заслугах других ученых, излагает вопрос о строении веществ таким образом, как если бы все, им сказанное, принадлежало ему одному. «Но Кекуле,— продолжает В. В. Марковников,— не ограничивается присвоением чужой собственности только в настоящем; ему хотелось бы, кажется, доказать ученому миру, что все приобретенное наукой в последнее время для него было ясно гораздо раньше других. В его способе выражения очень ясно видна мысль, которую он хочет внушить

* В одной из статей того же 1864 года он прямо говорит, что его взгляды о способе связи атомов и есть то, что другие называют химическим строением[123].

читателю, что в его руководстве органической химии, начавшемся в 1859 г., приняты те же взгляды, какие ныне проводятся передовыми людьми науки»[126]. Далее В. В. Марковников на большом числе примеров показывает, что Кекуле в том же 2-м выпуске 2-го тома своего учебника хотя на первый взгляд и отказался от типов, но вкладывает в формулы прежний типический смысл.

Нет сомнения, что претензии Кекуле на приоритет в создании и развитии теории строения привели к тому, что большинство его современников и историков химии на основании его неоднократных высказываний стали считать его первым, изложившим основные положения этой теории.

В этом отношении А. М. Бутлеров представляет собой прямую противоположность Кекуле. В первые годы развития теории химического строения он склонен был держаться в тени, говоря о своем участии в этом вопросе, и выдвигать на первый план имена других — Кольбе, Эрленмейера, Купера, Кекуле. Лишь после того как он столкнулся, по его собственным словам, с постоянным замалчиванием его высказываний, он в 1866—1867 гг. выступил в печати с указаниями на то, что, принимая его идеи, многие забывают упоминать при этом его имя[127]. Это дало повод Лотару Мейеру[128] обвинить А. М. Бутлерова в том, что он «простирает свою руку на чужое» и присваивает себе заслуги других исследователей, в особенности Кекуле. Совершенно неосновательно сводя теорию строения лишь к двум положениям — о четырехатомности углерода и сцеплении его атомов между собой,—Л. Мейер вопреки очевидности утверждал, что Кекуле «соединением этих обоих положений, их последовательным проведением и широким применением впервые представил их значение в истинном свете и приобрел для них всеобщее признание задолго до того, как г-н проф. Бутлеров сцепление (Verkettung) атомов предложил называть строением тел».

На обвинение Л. Мейера последовал сдержанный и полный достоинства «Ответ» А. М. Бутлерова[129]. В нем он отдавал

должное заслугам Кекуле и Купера в области органической химии, но не соглашался с тем, что Кекуле последовательно проводил и широко применял новые теоретические положения. По мнению А. М. Бутлерова, Кекуле не удалось придать им характера основной руководящей идеи, так как он не смог отказаться от старых типических воззрений и продолжал придерживаться их и после того, как А. М. Бутлеров изложил свои взгляды на химическое строение. В заключение «Ответа» А. М. Бутлеров снова настаивал на том, чтобы было признано его значительное участие в «последовательном проведении и широком применении нового принципа», а не только выдвижение им термина «химическое строение», и указывал, что простое сравнение его работ, опубликованных начиная с 1861 г., с работами других химиков подтверждает справедливость его слов.

Свыше 80 лет прошло со времени этой полемики, и не только сравнение работ А. М. Бутлерова с работами его современников, но и все дальнейшее развитие органической химии, протекавшее именно по тому пути, который был намечен А. М. Бутлеровым в 1861 г., с полной очевидностью показало, что действительным творцом теории химического строения был великий русский химик.

Выше был дан очерк возникновения и развития классической теории химического строения, которая, благодаря органическому слиянию абстрактного мышления и конкретного опыта, впервые смогла проникнуть во внутреннее строение органических молекул.

С 1861 г. до наших дней она прошла длинный путь развития. Уже в первые два десятилетия своего существования она была распространена на все классы органических соединений и впоследствии неизменно служила руководителем и помощником при изучении органической химии и при научных исследованиях в этой области. Естественно, что теория химического строения не сохранила полностью своей первоначальной

классической формы и подверглась дальнейшему развитию. Если А. М. Бутлеров считал нужным разграничивать понятия о «физических» и «химических» атомах, о химическом строении и пространственном расположении атомов в молекуле, впрочем, придавая такому разграничению временный характер, то для современной теории строения оно давно потеряло смысл. Современный химик, говоря о строении молекулы органического соединения, понимает его в буквальном смысле этого слова, т. е. имеет в виду пространственное, плоскостное или линейное расположение атомов, ее составляющих, расстояния между ними, выраженные в абсолютных единицах, определенную полярность ее составных частей и т. д.

Если А. М. Бутлеров говорил о порядке химической связи атомов, то современная химия, пользуясь новейшими представлениями о природе химической связи и о различных модификациях этой связи, может во многих случаях представить себе, как именно отдельные атомы взаимодействуют друг с другом.

А. М. Бутлеров указывал в 1861 г., что химия не знает связи между взаимодействием атомов, составляющих сложную частицу, и их механическим размещением и что химия «не может, без помощи физических исследований, судить о механическом строении тел» [130]. В наше время к услугам химика — многочисленные физические методы, помогающие ему наряду с разнообразными химическими реакциями устанавливать строение иногда весьма сложных молекул.

Развитие теории строения стало возможным только благодаря идеям, высказанным первоначально А. М. Бутлеровым. Эти идеи живы и актуальны до сих пор, и классическая теория химического строения продолжает в наши дни помогать выдвижению новых проблем для исследования и способствует их разрешению. А. М. Бутлеров как бы предвидел подобное широкое развитие теории химического строения в будущем, когда с прогрессом наших знаний она «падет», по его выражению, но «не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений» [131].

В этих словах А. М. Бутлерова проявляется его глубоко правильный, мы бы сказали, диалектический взгляд на научную теорию. Противоречие между существующими теориями и новыми, не укладывающимися в рамки этих теорий фактами он считал внутренним двигателем теоретического развития науки: «...факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем»[132]. Именно из такого противоречия возникли два новых ответвления теории химического строения: стереохимия и учение о таутомерии.

А. М. Бутлеров твердо верил в будущие успехи науки: возникновение стереохимии он предвидел еще в 1863 г., он был уверен также в том, что мы будем знать природу химической энергии и что будут созданы «общие законы» взаимного влияния атомов в молекулах.

Его классические труды по теории химического строения содержат много мыслей, которые следует глубоко продумать и химику XX в. Все высказывания А. М. Бутлерова проникнуты уверенностью в безграничном могуществе науки и в способности ее к беспредельному развитию. Ценность теории для А. М. Бутлерова определяется ее связью с реальной действительностью, и всякая теория для него представляется ступенью ко все более и более полному познанию природы; научное мировоззрение А. М. Бутлерова последовательно материалистично. На всем протяжении своей деятельности А. М. Бутлеров является борцом за достоинство русской науки, которую ему неоднократно приходилось защищать от посягательств иностранных ученых и некоторых их русских последователей, недостаточно веривших в нее. При чтении трудов А. М. Бутлерова во всей своей полноте и свежести вскрывается история борьбы за теорию химического строения. Эта история особенно поучительна в наши дни, когда в органическую химию проникают откровенно идеалистические «концепции». Она показывает, как материалистическая теория победила — и не могла не победить — все формалистические схемы, которые ей неоднократно противопоставлялись.

В 1951 г. исполняется 90 лет с того дня, когда был сделан доклад «О химическом строении веществ». Мы гордимся тем, что теория химического строения — замечательное творение русского гения,— впервые изложенная в этом докладе, создана и развита нашим великим соотечественником Александром Михайловичем Бутлеровым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А. М., ЖРХО, 1887, *19*, прил., 15.
2. Бородин А. П. и Бутлеров А. М., ЖРХО, 1880, *12*, 215.
3. Настоящий сборник, стр. 68.
4. Марковников В. В., ЖРХО, 1887, *19*, прил., 69.
5. Настоящий сборник, стр. 497.
6. Там же, стр. 231.
7. Там же, стр. 317.
8. Там же, стр. 410.
9. Там же, стр. 436.
10. Бутлеров А. М., Лекции органической химии, читанные в СПб. университете в 1884/5 гг., СПб., лит., лекция 47-я, стр. 75—76.
11. Настоящий сборник, стр. 7.
12. Gerhardt Ch., Ann. chim. phys., 1842, [3], *7*, 129; *8*, 238.
13. Laurent A., Ann. chim. phys., 1846, [3], *18*, 266.
14. Gerhardt Ch., Introduction à l'étude de la chimie, Paris, 1848, p. 29.
15. Cannizzaro S., Ostwald's Klassiker, № 30, Leipzig, 1891.
16. Бутлеров А. М., Исторический очерк развития химии в последние сорок лет (по 1880 г.), СПб., лит., 1880, стр. 3.
17. Frankland E., Phil. Transactions, *1852*, 417; Ann. 1853, *85*, 368.
18. Kolbe H., Ann., 1857, *101*, 257.
19. Kolbe H., Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig, 1854—59, Bd. I, S. 742.
20. Там же, стр. 743.
21. Kolbe H., Ann., 1860, *113*, 307; Das chemische Laboratorium Universität Marburg, Braunschweig, 1865, S. 123.
22. Настоящий сборник, стр. 161.
23. Kolbe H., Ann., 1860, *113*, 313.
24. Kolbe H., Lehrbuch, Braunschweig, 1862, Bd. II, S. 578; Das chemische Laboratorium u. s. w., S. 390; см. также настоящий сборник, стр. 92, прим.

25. Kolbe H., Chemisches Handwörterbuch, 2-te Aufl., 1861, Bd. II, S. 188; J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *4*, 266.
26. Kolbe H., Lehrbuch, Bd. I, S. 13; J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *4*, 259.
27. Настоящий сборник, стр. 32.
28. Kekulé A., Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Erlangen, 1859—61, Bd. I, S. 645.
29. Там же, стр. 681.
30. Там же, стр. 94.
31. Там же, стр. 679.
32. Там же, стр. 676.
33. Бутлеров А. М., Исторический очерк, стр. 105.
34. Odling W., J. Chem. Soc., 1854, *7*, 1.
35. Kekulé A., Ann., 1854, *90*, 314.
36. Wurtz A., Ann. chim. phys., 1855, [3], *44*, 275.
37. Kekulé A., Ann., 1857, *104*, 129; Anschütz R., August Kekulé, Berlin, 1929, Bd. II, S. 80.
38. Kekulé A., Ann., 1857, *101*, 200; Anschütz R., l. c., S. 64.
39. Kekulé A., Ann., 1858, *106*, 129; Anschütz R., l. c., S. 97.
40. Kekulé A., Lehrbuch, Bd. I, S. 165, прим.
41. Там же, стр. 159, прим.
42. Там же, стр. 174, прим.; см. также стр. 162, прим. 2.
43. Там же, стр. 154.
44. Там же, стр. 521—524.
45. Бутлеров А. М., Исторический очерк, стр. 260.
46. Kekulé A., Bull. Acad. Belg., 1861, [2], *11*, 662; Anschütz R., l. c., S. 195.
47. Kekulé A., Z. f. Ch., *1861*, 613; Anschütz R., l. c., S. 224.
48. Anschütz R., l. c., S. 951.
49. Kekulé A., Lehrbuch., Bd. I, S. 157.
50. Там же, стр. 158.
51. Williamson A., J. Chem. Soc., 1852, *4*, 350.
52. Kekulé A., Lehrbuch., Bd. I, S. 95.
53. Там же, стр. 59.
54. Couper A., C. r., 1858, *49*, 1157; Ann. chim. phys., 1858, [3], *53*, 469; Phil. Mag., 1858, [4], *16*, 104; Ann., 1859, *110*, 46.
55. Couper A., Ann. chim. phys., 1858, [3], *53*, 485—489.
56. Wurtz A., Rép. chim. pure, 1858, *1*, 49.
57. Настоящий сборник, стр. 498; Бутлеров А. М., Исторический очерк, стр. 248.
58. Loschmidt J., Chemische Studien, I, Wien, 1861; Ostwald's Klassiker, № 190, Leipzig, 1913.

59. Настоящий сборник, стр. 79.
60. Марковников В. В., Ломоносовский сборник, М., 1901, стр. 116.
61. Бутлеров А. М., Ann., 1859, *110*, 62.
62. Бутлеров А. М., Z. f. Ch., *1861*, 553.
63. Бутлеров А. М., Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864—66, стр. 46.
64. Настоящий сборник, стр. 415—416.
65. Настоящий сборник, стр. 85—86.
66. Бутлеров А. М., Введение, стр. 27.
67. Настоящий сборник, стр. 75.
68. Там же, стр. 72.
69. Там же, стр. 80.
70. Там же, стр. 370, прим.
71. Там же, стр. 82.
72. Там же, стр. 100.
73. Там же, стр. 480.
74. Там же, стр. 476.
75. Там же, стр. 119.
76. Арбузов А. Е., Краткий очерк развития органической химии в России, М.—Л., изд. АН СССР, 1948, стр. 68.
77. Настоящий сборник, стр. 138.
78. Там же, стр. 162.
79. Бутлеров А. М., Введение, стр. 387.
80. Там же, стр. 672.
81. Настоящий сборник, стр. 163.
82. Там же, стр. 175.
83. Бутлеров А. М., Введение, стр. 611.
84. Настоящий сборник, стр. 180.
85. Там же, стр. 176.
86. Там же, стр. 35.
87. Erlenmeyer E., Verhandl. d. naturhistor. Vereins zu Heidelberg, 1865—68, *4*, 31; Эльтеков А. П., ЖРХО, 1877, *9*, 365.
88. Настоящий сборник, стр. 279.
89. Там же, стр. 74.
90. Там же, стр. 211.
91. Laar C., Ber., 1885, *18*, 648.
92. Настоящий сборник, стр. 94; см. также стр. 33.
93. Kolbe H., Z. f. Ch., 1867, [N. F.], *3*, 636; 1868, *4*, 30.
94. Kolbe H., Über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, Braunschweig, 1869, S. 15, 30; J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *3*, 127; *4*, 241.

95. Heintz W., J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *3*, 69, 120.
96. Claus A., J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *3*, 123, 266.
97. Cannizzaro S., Gazz. chim. ital., 1871, *1*, 407.
98. Berthelot M., Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique, Paris, 1864, p. 41 et suiv.
99. Berthelot M., Chimie organique, fondée sur la synthèse, Paris, 1860, t. II, p. 680—81.
100. Berthelot M., Leçons etc., p. 489 et suiv.
101. Berthelot M., La synthèse chimique, Paris, 1876, pp. VI, 161, 163 etc.
102. Berthelot M., Ann. chim. phys., 1875, [5], *6*, 449.
103. Менделеев Д. И., Соч., т. XIV, изд. АН СССР, 1950, стр. 500.
104. Там же, стр. 813.
105. Меншуткин Н. А., ЖРХО, 1877, *9*, 316.
106. Меншуткин Н. А., ЖРХО, 1879, *11*, 33.
107. Базаров А. И., ЖРХО, 1873, *5*, 144.
108. Настоящий сборник, стр. 412.
109. Там же, стр. 413.
110. Там же, стр. 432.
111. Менделеев, Д. И., Соч., т. VIII, изд. АН СССР, 1948, стр. 635; подробнее см. т. XV, стр. 564—565.
112. Меншуткин Н. А., ЖРХО, 1885, *17*, 1.
113. Настоящий сборник, стр. 463.
114. Там же, стр. 440.
115. Там же, стр. 452.
116. Там же, стр. 456.
117. Там же, стр. 468.
118. Там же, стр. 460.
119. Менделеев Д. И., Основы химии, 6-е изд., СПб., 1895, стр. 259, прим. 42.
120. Меншуткин Н. А., Лекции органической химии, 3-е изд., СПб., 1897, стр. IV.
121. Меншуткин Б. Н., Химия и пути ее развития, М.—Л., 1937, стр. 204; Шорлеммер К., Возникновение и развитие органической химии, пер. с англ., М.—Л., 1937, стр. 147; Гьельт Э., История органической химии с древнейших времен до настоящего времени, пер. с нем., Харьков —Киев, 1937, стр. 150—151; Герц В., Очерк истории развития основных воззрений в химии, пер. с нем., М.—Л., 1924, стр. 90; Мур Ф., История химии, пер с англ., М.—Л., 1925, стр. 178; Graebe C., Geschichte der organischen Chemie, Berlin, 1920, S. 185; Fierz-David H., Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Basel, 1945,

S. 238; Anschütz R., August Kekulé, Berlin, Bd. I, 1929; Partington J., A Short History of Chemistry, London, 1939, p. 287; Findlay A., A Hundred Years of Chemistry, London, 1948, pp. 35—37 и т. д.
122. Delacre M., Histoire de chimie, Paris, 1920, p. 584 et suiv.; Giua M., Storia della chimicha dall'alchimica alle dottrine moderne, Torino, 1946, p. 204.
123. Kekulé A., Ann., 1864, *133*, 1; Anschütz R., August Kekulé, Bd. II, S. 307.
124. Kekulé A., Lehrbuch, Bd. II, S. 244 ff.
125. Настоящий сборник, стр. 483.
126. Морковников В. В., Об изомерии органических соединений. Диссертация, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1864* [*1865*], вып. 1, стр. 85 и сл.
127. Настоящий сборник, стр. 186, прим.
128. Meyer L., Ann., 1868, *145*, 124.
129. Настоящий сборник, стр. 498.
130. Там же, стр. 71.
131. Там же, стр. 432.
132. Там же, стр. 425.

А. Д. ПЕТРОВ

А. М. БУТЛЕРОВ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В 1864 г. А. М. Бутлеров проводит синтез триметилкарбинола [1] — первого представителя ряда третичных спиртов

$$CH_3COCl + Zn\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - OH$$

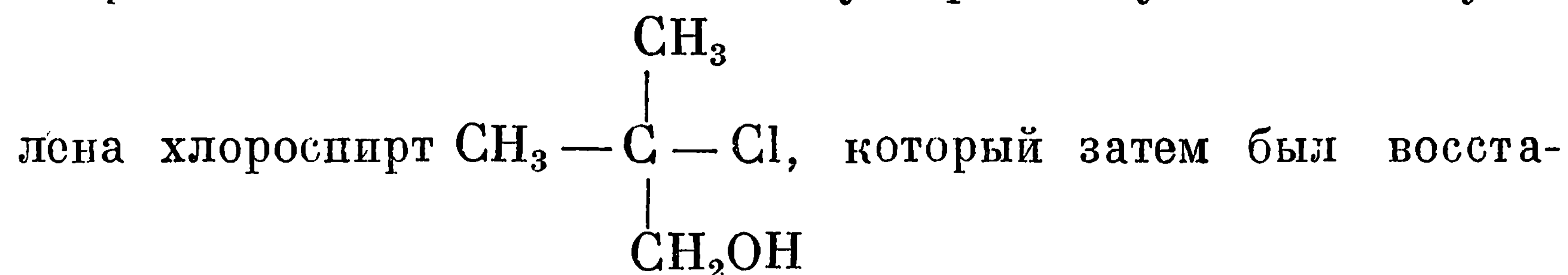
и предсказывает [2] на основании развитой им теории строения, что кроме известного тогда диэтила CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 должен существовать еще и другой углеводород того же состава C_4H_{10}, но разветвленного строения ($CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$), и далее, в 1865 г., предсказывает, что кроме известного бутилена — бутилена де Люиня $CH_3—CH=CH—CH_3$ — должен существовать и разветвленный бутилен ($CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} — CH_3$). Эти предсказания на первых порах были встречены с недоверием даже крупнейшим специалистом в области алифатических углеводородов — К. Шорлеммером, который в этот период, находясь в эмиграции в Лондоне, синтезировал по Вюрцу первые члены ряда алканов и сопоставлял их свойства со свойствами легких фракций образца пенсильванской нефти. Потребовалось три года

для разработки методики цинкорганического синтеза, которым затем А. М. Бутлеров широко воспользовался для получения ряда других спиртов и углеводородов, а также для приготовления больших количеств триметилкарбинола. Действием цинка на иодистый третичный бутил и была получена сразу смесь предсказанных углеводородов — изобутана и изобутилена



$$2C_4H_9J + Zn \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8 + ZnJ_2.$$

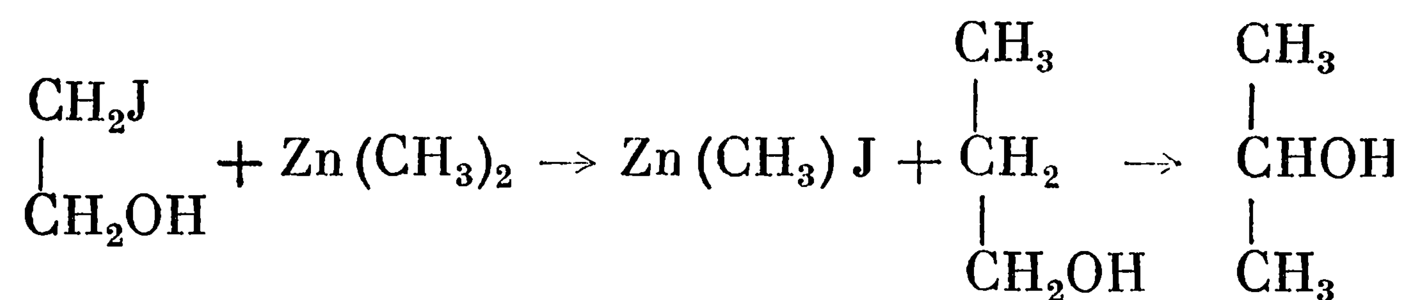
А. М. Бутлеров отделил изобутилен бромом и определил температуру ожижения изобутана, оказавшуюся равной — 17° (в то время как температура ожижения диэтила + 1°), и показал, что при хлорировании изобутан дает третичный хлористый бутил, легко омыляющийся в триметилкарбинол. Чистый изобутилен был им получен из того же иодистого алкила действием спиртового едкого кали. Здесь так же была определена температура ожижения, равная — 7° (у бутилена де Люиня +3°); из изобутилена обратно был получен иодистый алкил и из него — третичный бутиловый спирт. Кроме того, действием хлорноватистой кислоты А. М. Бутлеров получил из изобути-



лена хлороспирт $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{C}}-Cl$, который затем был восстановлен амальгамой натрия в изобутиловый спирт, тождественный с изобутиловым спиртом брожения [3]. Таким образом, изобутан и изобутилен, являющиеся сейчас одними из важнейших узловых видов сырья промышленности основного органического синтеза и получающиеся ею как из нефти, так и из угля, в миллионах тонн, впервые были синтезированы в 1866—1867 гг. в России, в Казани.

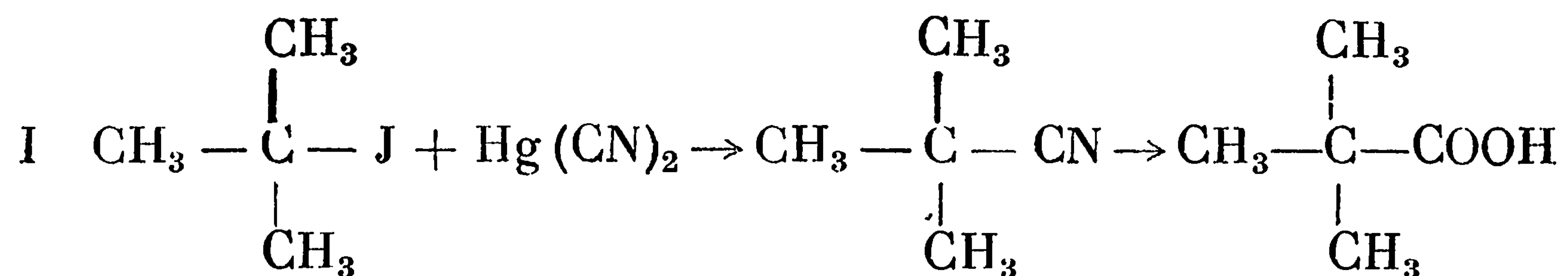
Мы остановимся сначала на металлоорганическом цикле исследований А. М. Бутлерова. Этот непромышленный путь синтеза чистых форм спиртов и углеводородов желаемого структурного типа представляет сейчас все же большое практи-

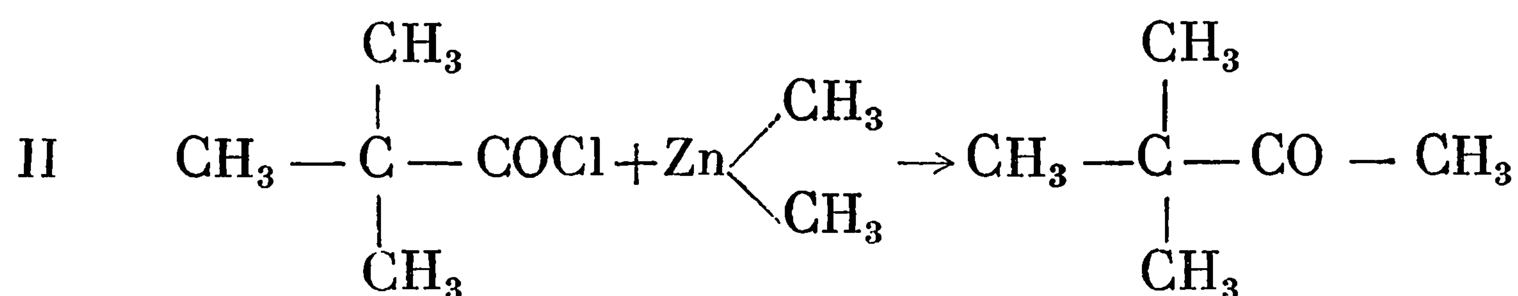
ческое значение, позволяя ставить исследование зависимости разнообразных технических свойств углеводородов от их структуры; он служит методом разведки, позволяющим определить ценные формы, заслуживающие постановки изысканий и промышленных методов их синтеза. В 1868 г. была опубликована работа А. М. Бутлерова и Осокина [4], в которой было сообщено, что при взаимодействии цинкдиметила с моноиодгидрином этиленгликоля образуется не н.-пропиловый спирт, как можно было ожидать

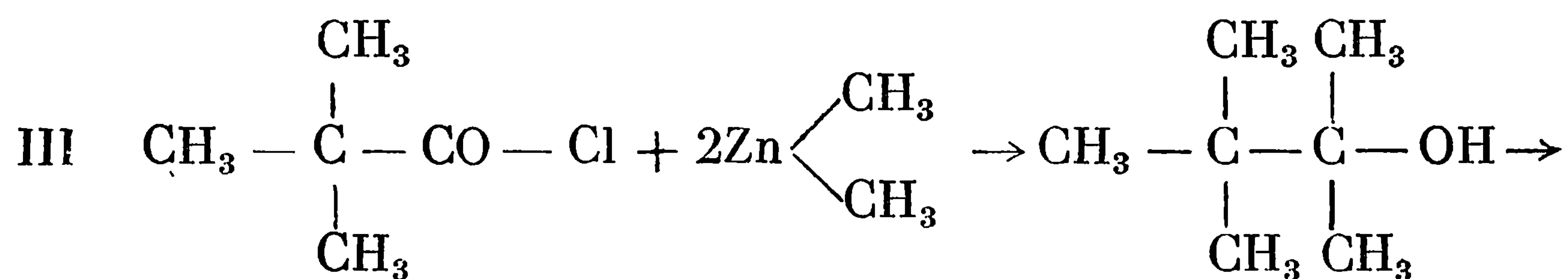


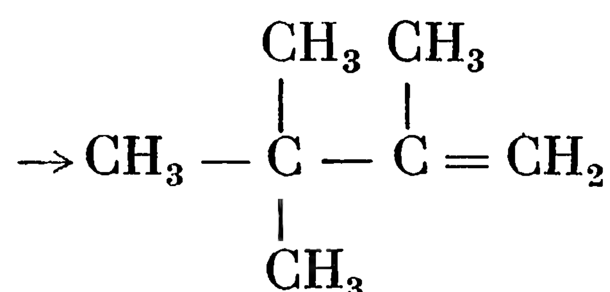
а изопропиловый. Позднее аналогичную изомеризацию одного спиртового радикала в другой наблюдал Линнеман, который при действии окиси серебра и уксусной кислоты на иодистый алкил, полученный из первичного изобутилового спирта, получил третичный бутиловый спирт. С другой стороны, при окислении третичного бутилового спирта А. М. Бутлеров, наряду с другими продуктами, получил и изомасляную кислоту, что указывало на наличие в условиях окисления известного равновесного состояния между третичным бутиловым и изобутиловым спиртами.

В 1872—1875 гг. А. М. Бутлеров [5] через иодгидрин третичного бутилового спирта синтезирует триметилуксусную кислоту, через ее хлорангидрид — пинаколин и пентаметилэтанол, а из последнего — 2,2,3-триметилбутен, т. е. *триптен*, получивший в наше время широкую известность



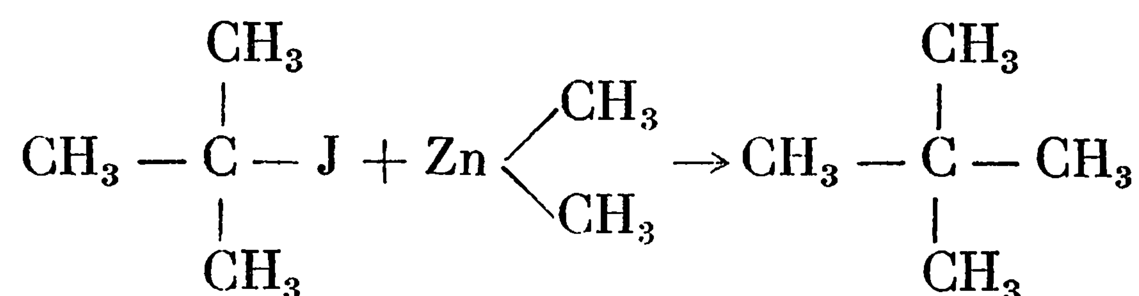




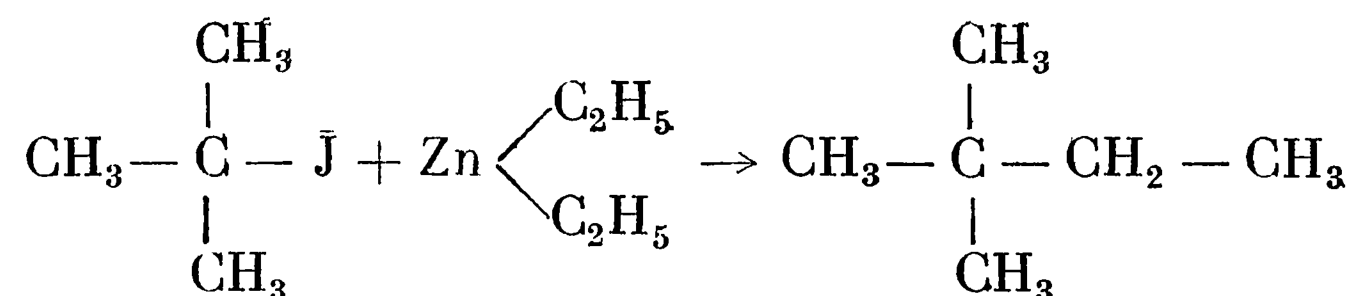


Одновременно его учениками синтезируются высшие гомологи триметилуксусной кислоты (диметилэтилуксусная [6], диэтилметилуксусная [7]), а также высшие гомологи триметилкарбинола, и их дегидратацией — новые разветвленные олефиновые углеводороды, аналоги изобутилена (изопропилдиметилкарбинол [8], триэтилкарбинол [9], новые изомеры гексилена [10], диметилизобутилкарбинол и новый гептилен из него [11] и т. д.).

Помимо взаимодействия цинкдиалкилов с разнообразными хлорангидридами кислот проводилась также и конденсация их с галоидгидринами третичных спиртов, которая приводила непосредственно к образованию предельных углеводородов с четвертичными атомами углерода. Так, в 1870 г. ученик А. М. Бутлерова — М. Д. Львов [12] — синтезирует первый углеводород с четвертичным атомом углерода — тетраметилметан, известный теперь в технике под названием неопентана



В 1872 г. другой ученик А М. Бутлерова — В. Горяинов — синтезирует неогексан [13]



$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-J + Zn\begin{matrix}\nearrow C_2H_5\\ \searrow C_2H_5\end{matrix} \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$

Казалось бы, что метод цинкорганического синтеза по А. М. Бутлерову после продолжающегося уже полстолетия триумфального шествия магнийорганического синтеза представляет лишь исторический интерес. Однако это не так: он значительно целесообразнее магнийорганического синтеза при получении углеводородов с четвертичными атомами углерода. И сейчас усиленно работают над синтезом новых углеводородов состава C_{10} и выше с двумя четвертичными атомами углерода, используя пути, указанные школой А. М. Бутлерова. Еще неизвестно, будут ли затем найдены удобные для промышленности методы синтеза этого рода углеводородов, однако сложными и небезопасными в пожарном отношении методами эти углеводороды — структурные аналоги триптана — синтезируются в килограммах и в десятках килограммов. Цель этих поисков одна: изыскание форм в соответствии с требованиями высотной авиации, по антидетонационным свойствам не уступающих триптану, но имеющих т. кип. выше 81°, а темп. заст. ниже —25°.

Помимо синтезов, представлявших тогда в первую очередь интерес в теоретическом отношении и имевших своей задачей утверждение теории строения, А. М. Бутлерова всегда привлекали и такого рода синтезы, которые имели перспективы, отличные от приведенных выше цинкорганических синтезов,— выйти когда-нибудь в практику. Получив триметилкарбинол, явившийся, как мы видели, краеугольным камнем ряда замечательных исследований, и еще не зная, на что он может понадобиться практике, А. М. Бутлеров задумывается над вопросом о

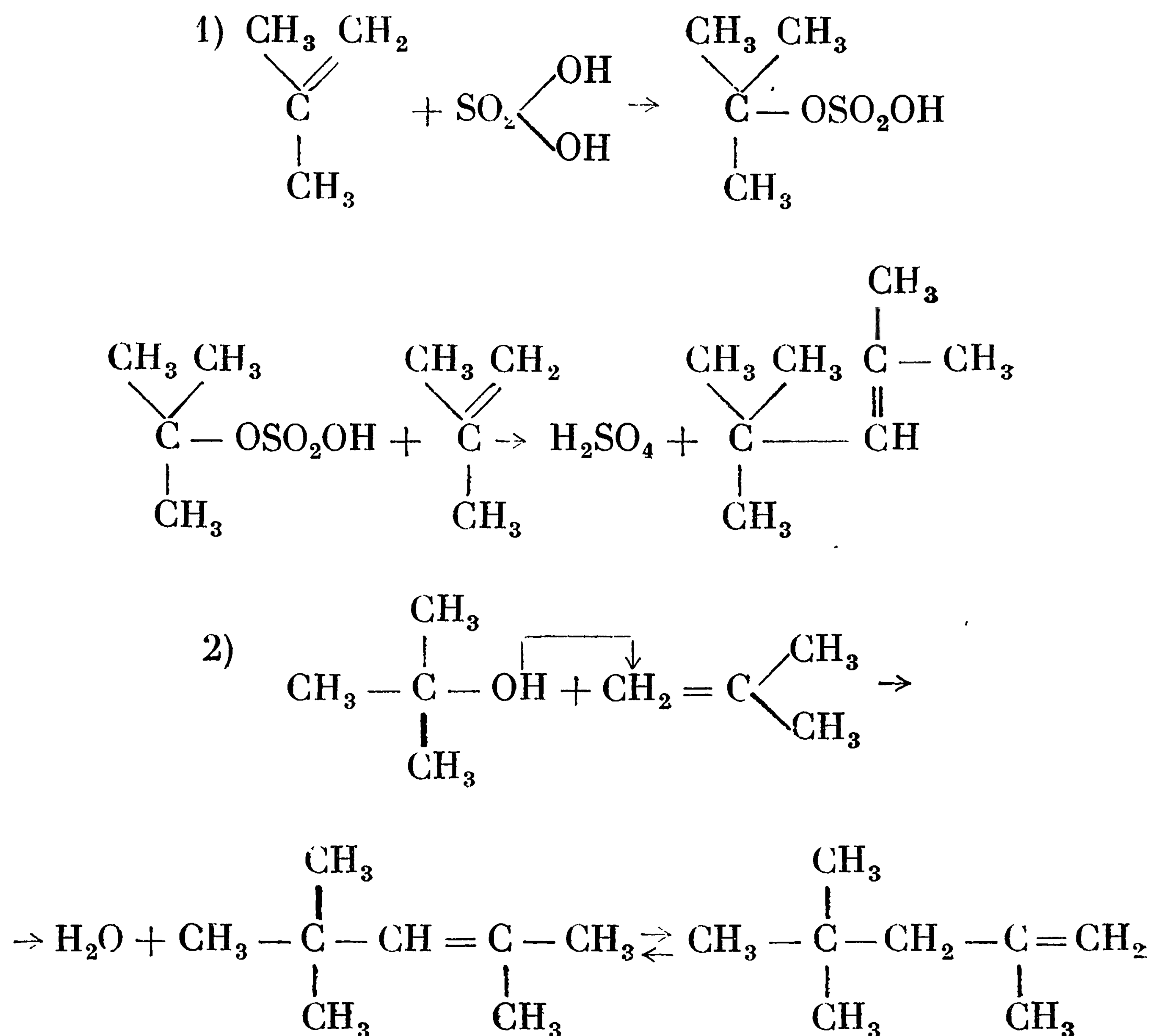
простых методах его получения из доступного сырья. Он разрабатывает способы получения изобутилена из изобутилового спирта брожения [14] и превращения затем изобутилена в триметилкарбинол нагреванием с разведенной серной кислотой; изучает бутилен, образующийся при электролизе валерьяновокислой соли [15], и устанавливает, что он является смесью изобутилена с псевдобутиленом. И, наконец, будучи исключительно хорошо подготовлен своим циклом металлоорганических синтезов, проводит замечательный цикл исследований по полимеризации и гидратации олефиновых углеводородов (работы 1873—1882 гг.).

«Уплотнение непредельных углеводородов,— писал еще в 1877 г. А. М. Бутлеров [16],— представляет бесспорно одну из самых замечательных синтетических реакций, способных происходить под сравнительно-слабыми химическими влияниями».

Свое исследование полимеризации олефинов А. М. Бутлеров счел целесообразным начать с первых членов ряда и поставил перед собой задачу получения простейших продуктов уплотнения (димеров и тримеров) в целях выяснения механизма этого процесса. Однако уровень техники эксперимента того времени не позволил ему осуществить этого ни в отношении этилена, ни в отношении пропилена. Этилен, поглощенный серной кислотой, при нагревании его до 100, 160 и 200°, не дал углеводородных продуктов, а кислый продукт при разведении его водой образовал этиловый спирт. Этот путь получения этилового спирта,— замечает А. М. Бутлеров [17],— мог бы иметь практическое значение, если бы существовал дешевый и удобный путь получения этилена. Дешевые и массовые ресурсы этилена появились спустя 40 лет в связи с развитием термического крекинга нефти во время первой мировой войны. При действии на пропилен как серной кислоты, так и фтористого бора уже удалось получить и углеводородные продукты, но не димеры и тримеры, которые интересовали А. М. Бутлерова, а маслообразные продукты глубокого уплотнения (очередь для практического использования и этого рода продуктов — синтетических масел — наступила несколько позднее,

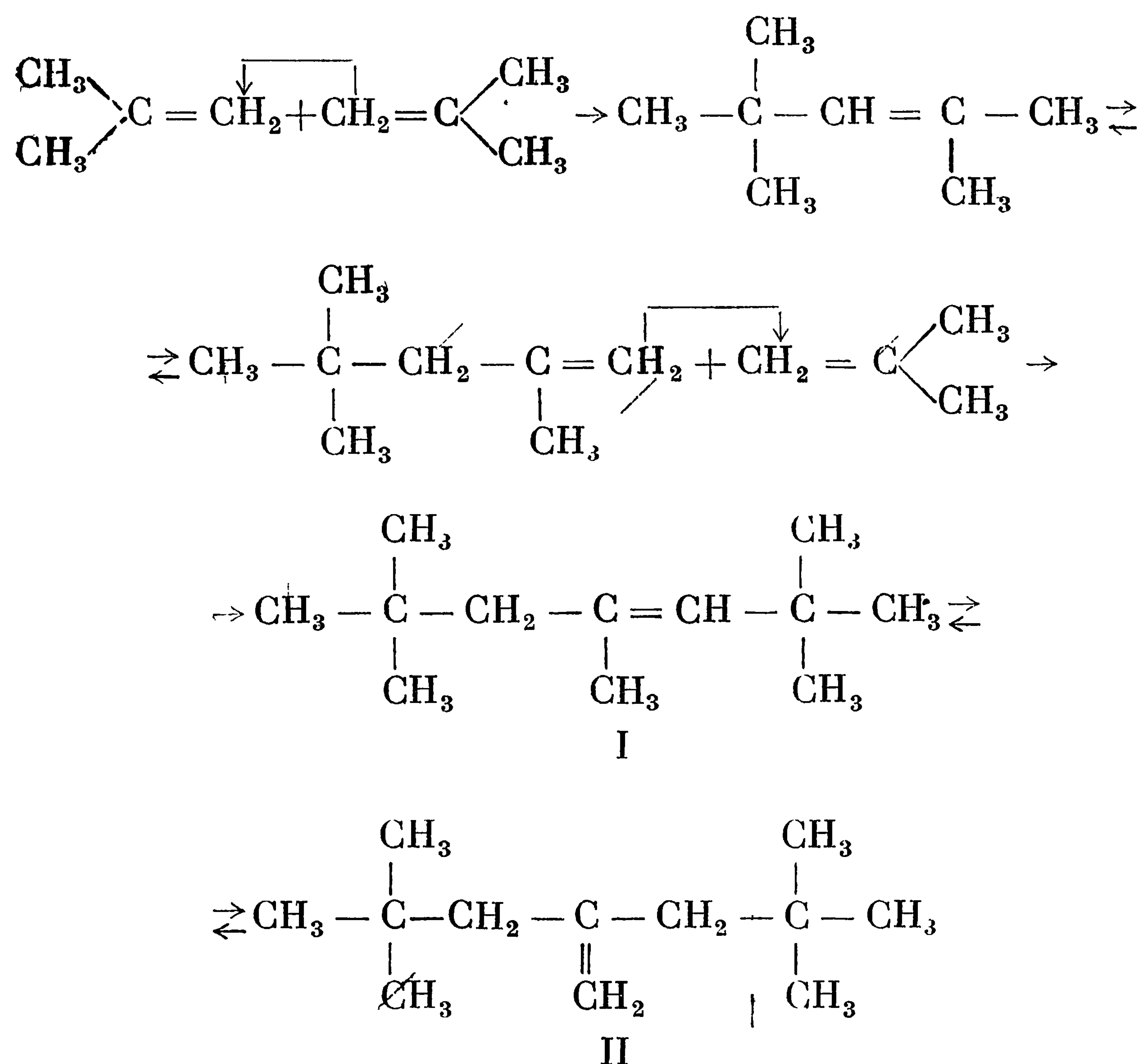
чем для промышленного синтеза этилового, изопропилового, третичнобутилового спиртов, уже в период второй мировой войны).

Для изучения механизма полимеризации пришлось ограничиться получением димеров изобутилена и амилена. Образование димера изобутилена А. М. Бутлеров [18] представлял идущим через эфиры кислот или спирт и углеводород по следующим схемам:

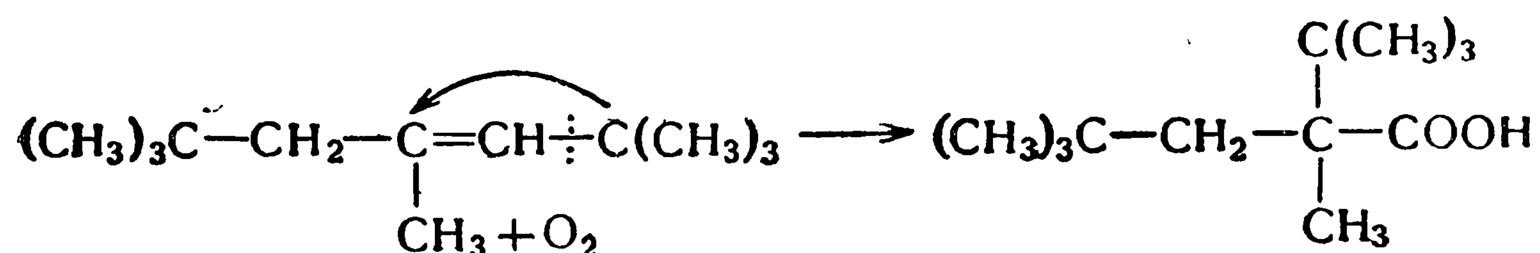


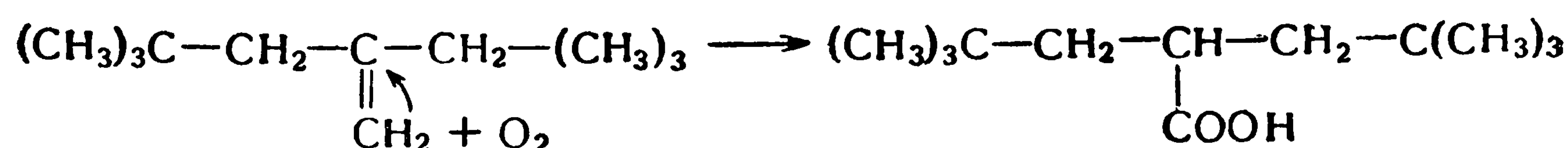
Но полимеризация может быть представлена, как это допускалось и А. М. Бутлеровым, также и как процесс перехода более

подвижного водорода из одной молекулы в другую, с присоединением его по кратной связи к более гидрогенизированному углероду

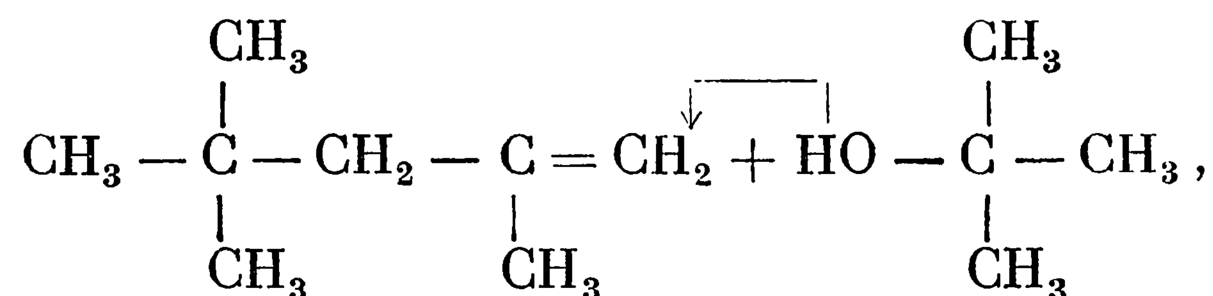


Впрочем, если структуры, данные диизобутилену А. М. Бутлеровым, никем не оспариваются, то структуры I и II триизобутилена стали ему приписываться лишь сравнительно недавно в результате исследований Конанта и Блэтта и особенно Уитмора [19], показавших, что формы I и II составляют около 90% триизобутилена и что окисление озоном указанных форм идет с перемещением радикала или водорода, приводящим к образованию α- и β-кислот состава $C_{12}H_{24}O_2$.

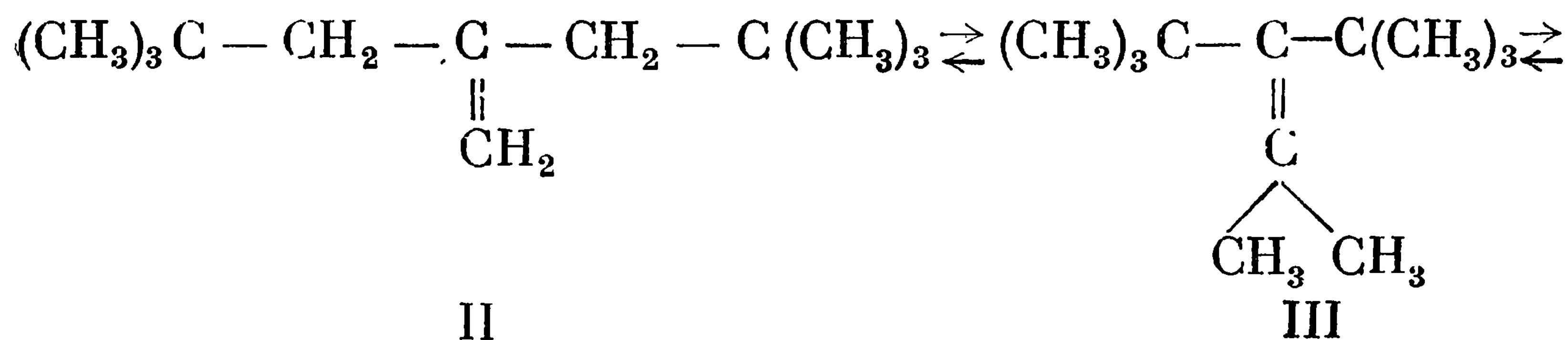


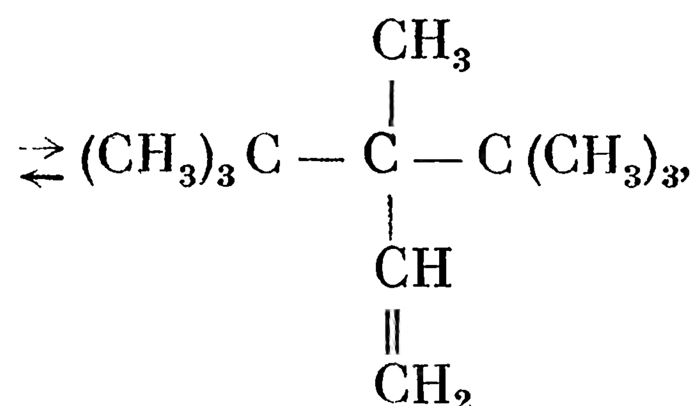


Бутлеров же приписывал триизобутилену, несколько отступая от своей же схемы



структуру тетразамещенного этилена (III), найдя в продуктах его окисления кислоту состава $C_{11}H_{22}O_2$ (метилдитретичнобутилуксусную). Весьма вероятно, что А. М. Бутлеров здесь так же не ошибался, но выделил, благодаря условиям своего окисления, форму, представленную в смеси триизобутиленов малым процентным содержанием или даже лишь образовавшуюся в результате окисления. Уитмор окислял озоном, А. М. Бутлеров — хромовой смесью. Под воздействием этого резко кислого окислителя мог происходить не только сдвиг кратных связей к центру (что было отмечено и для диизобутиленов), но и изомерные превращения, выражающиеся в изменении углеродного скелета



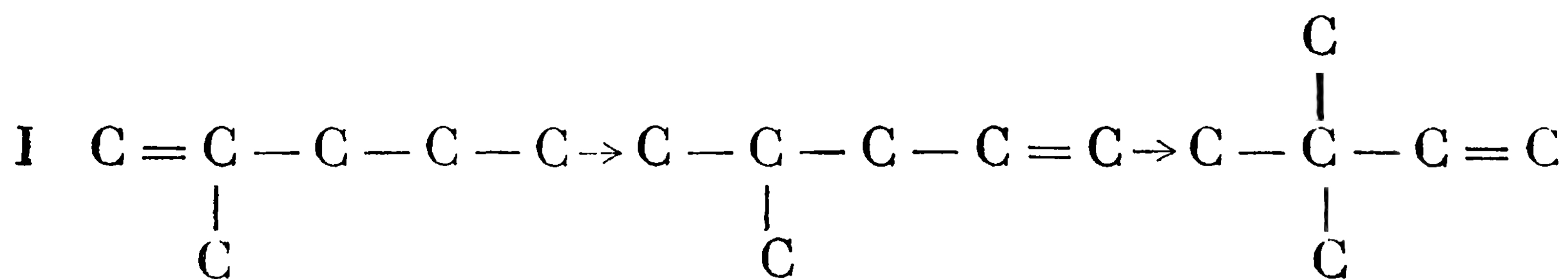


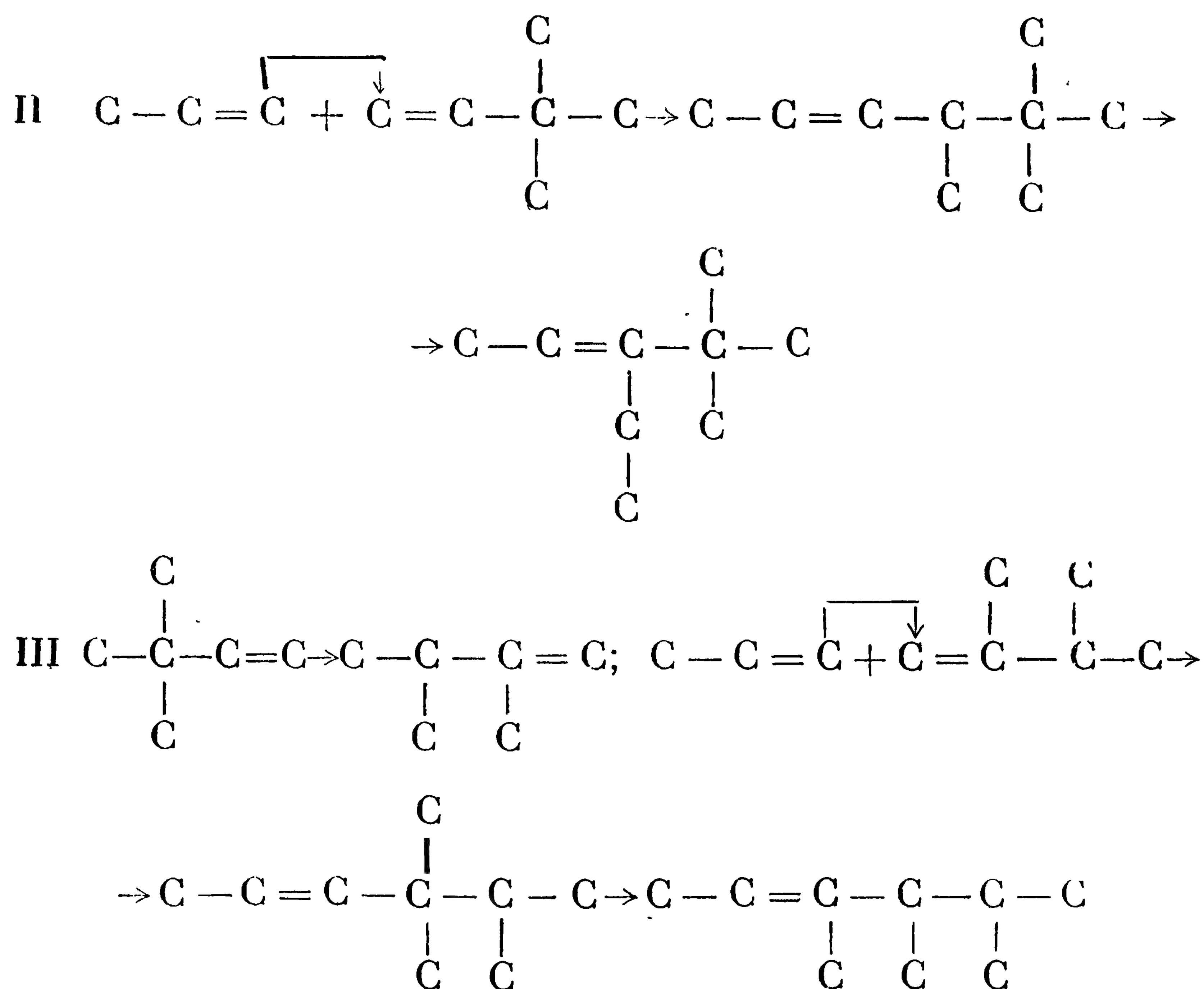
которые должны были привести А. М. Бутлерова к указанным его заключениям. Для доказательства этого нашего положения обратимся к материалам А. М. Бутлерова, относящимся к окислению тетраметилэтилена хромовой смесью в различных условиях. В статье об изотрибутилене, он показал, что в то время как при окислении тетраметилэтилена хромовым ангидридом получается только ацетон, при окислении хромовой смесью получается кроме ацетона и триметилуксусная кислота и тем в бо́льших количествах, чем больше было взято серной кислоты. А. М. Бутлеров склонен был объяснять образование здесь триметилуксусной кислоты, так же как и образование метилдитретичнобутилуксусной кислоты из триизобутилена, как процесс, идущий через стадию пинакона — пинаколина. Мы с точки зрения нашего современного более широкого знакомства со скелетными изомерными превращениями олефинов можем объяснить образование триметилуксусной кислоты и изомеризацией тетраметилэтилена в третичнобутилэтилен.

Бутлеровская схема ступенчатой полимеризации изобутилена была в дальнейшем детализирована установлением сопутствующей полимеризации скелетной изомеризации даже и на стадии димеров. В 1933 г. Л. И. Анцус, Д. Н. Андреевым, А. Д. Петровым [20] было установлено, что кипящая выше нежели 2,2,4-триметилпентен фракция диизобутилена имеет структуру 2,2,3-триметилпентена. Этот последний получается или изомеризацией 2,2,4-триметилпентена или димеризацией изобути-

лена с псевдобутиленом. В техническом изооктане, который готовится в промышленности всех стран мира в сотнях тысяч тонн, помимо 2,2,4-триметил- и 2,2,3-триметилпентанов содержится еще 2,3,4-триметилпентан. Образование 2,3,4-триметилпентена из 2,2,4-триметилпентена также не трудно представить как следствие изомеризации, обусловленной передвижением кратной связи к центру молекулы олефина.

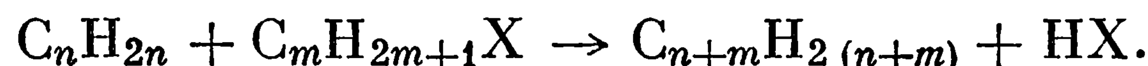
При окислении диамилена А. М. Бутлеров и Д. П. Павлов получили ацетон и кислоту состава $C_7H_{14}O_2$, строение которой ближе изучено не было. На основании главным образом общей схемы полимеризации, установленной для изобутилена, они пришли к выводу о наличии в диамилене форм: 2,3,4,4-тетраметилгексена-2 и 2,5,5-триметилгептена-2. Позднее в диамилене были найдены также и другие формы изодеценов [21] и исследовано строение нониленов — содимеров изобутилена с амиленами [22,23,24]. Особенно детально и на протяжении ряда лет изомерные превращения в реакциях полимеризации исследовались Уитмором с сотрудниками [25]. Ими, в частности, была исследована димеризация тетраметилэтилена под действием 80%-ной серной кислоты и было установлено, что димер на 50% является 2,2,3,5,6-пентаметилгептеном-3 и на 25% — 2,2,4,6,6-пентаметилгептеном-3 (или триизобутиленом). Образование этих форм свидетельствует об изомеризации в момент полимеризации 2,3-диметилбутена-2 не только в 2,3-диметилбутен-1, но и с изменением углеродного скелета в 3,3-диметилбутен-1 по схеме, как уже отмечалось, установленной еще А. М. Бутлеровым. По схемам, аналогичным бутлеровским, происходит, как это было установлено Л. И. Анцус и А. Д. Петровым [26], также и полимеризация пропилена





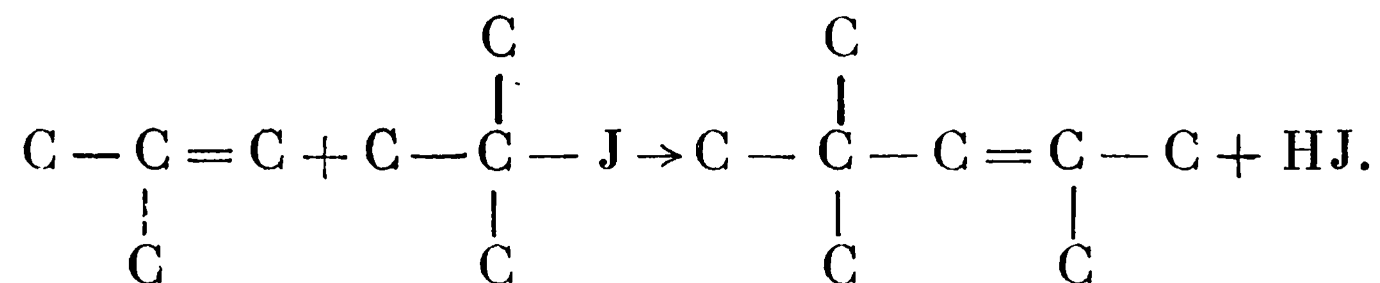
Димер пропилена, в котором преобладают моноалкилалкены, сначала изомеризуется в диалкилалкены (главным образом в 3,3-диметилбутен-1), а затем присоединяет пропилен, водород метиленовой группы которого переходит к наиболее гидрогенизированному из стоящих при двойной связи гексена углероду. Нонилены, получающиеся по этой схеме нелинейной, ступенчатой полимеризации, в свою очередь изомеризуются. Среди нониленов идентифицированы 3-этил-4,4-диметилпентен, 2,3,4-триметилгексен-2 и 3,4-диметилгептен-3. Таким образом, как мы видим, нелинейная, идущая под влиянием кислых катализаторов полимеризация даже н.-олефинов (пропилена и, несомненно, н.-бутиленов) может служить методом синтеза весьма разветвленных форм, содержащих даже четвертичные атомы углерода.

К работам А. М. Бутлерова по синтезу разветвленных олефинов полимеризацией тесно примыкают его работы по синтезу их алкилированием низкомолекулярных олефинов — галоидалкилами по схеме

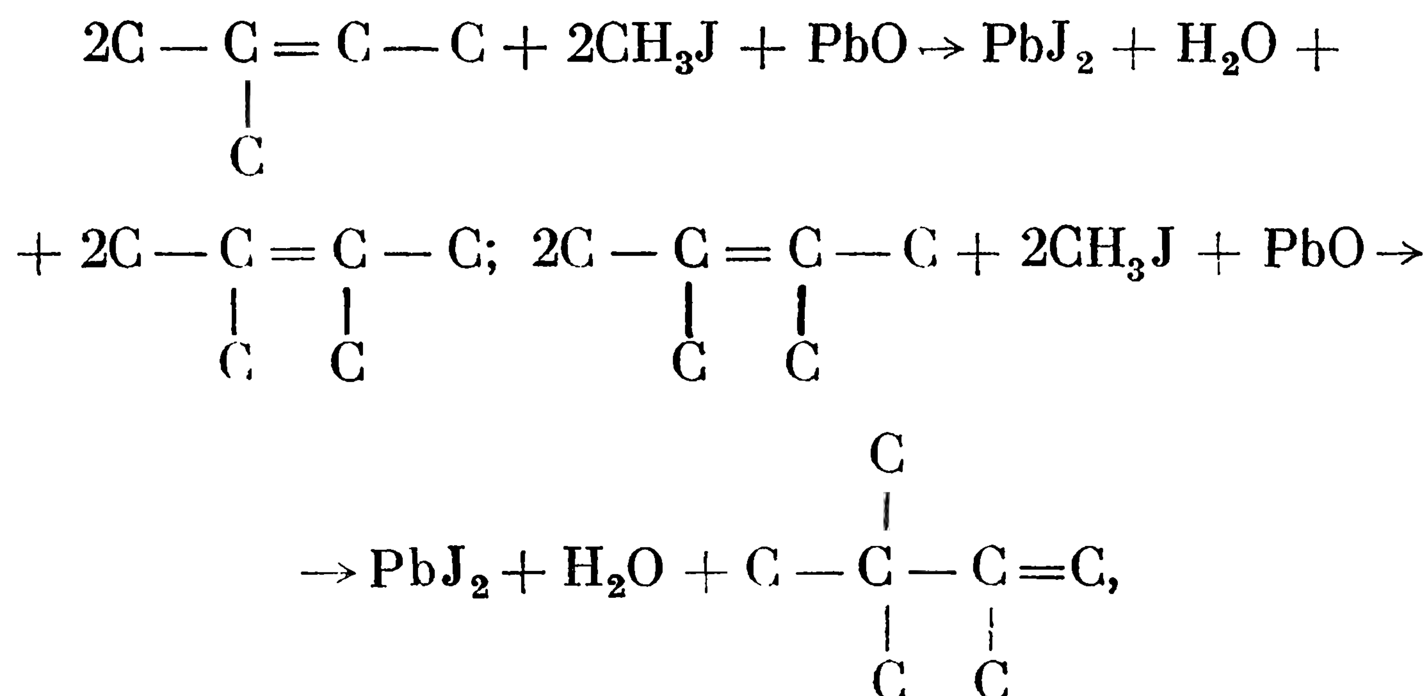


$$C_nH_{2n} + C_mH_{2m+1}X \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)} + HX.$$

Эта реакция была осуществлена сотрудницей А. М. Бутлерова Ю. В. Лермонтовой на примере алкилирования изобутилена третичным иодистым бутилом



В 1878 г. [27], когда А. П. Эльтеков выступил со своим предварительным сообщением об образовании под действием иодистого метила на триметилэтилен какого-то гексилена, А. М. Бутлеров тотчас на докладе указал, что, очевидно, Эльтеков получил тетраметилэтилен, и отказался в пользу Эльтекова от дальнейшей разработки этой реакции. Этой реакции Бутлерова — Эльтекова, ведущей к синтезу не только тетраметилэтилена, но и триптена



суждена, повидимому, большая промышленная будущность.

Рамки этой статьи не позволили мне остановиться на замечательных исследованиях по дегидратации спиртов, гидратации и полимеризации олефинов Ф. М. Флавицкого, И. Л. Кондакова, С. В. Лебедева и многих других и не дают мне возможности показать, что подобно циклу исследований по полимеризации олефинов и первый «металлоорганический» цикл исследований А. М. Бутлерова является одним из важнейших путей развития органической химии. Я лишь отмечу, что дальнейшим развитием цинкорганического синтеза мы обязаны А. М. Зайцеву. В соответствии со структурой реагирующих компонентов оказалось затем целесообразным заменять цинк и магнием и натрием. Развитием магнийорганического синтеза мы обязаны В. Гриньяру, а натрийорганического — П. П. Шорыгину. Наконец, элементоорганический синтез благодаря трудам многих десятков исследователей позволил провести исчерпывающее исследование углеводородов бензина (сейчас получены все 18 октанов и 66 октенов, а также, конечно, все низшие члены рядов алканов и алкенов и многочисленные цикланы). Успешно развивается и весьма трудная разведка в области высших углеводородов, относящихся к дизельным топливам и маслам.

В развитии исследований по синтезу углеводородов мы должны отметить имена: Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского, Фр. Уитмора, С. Бурда и многих других исследователей.

В заключение я также весьма кратко остановлюсь на характеристике современного состояния использования промышленностью изобутана и изобутилена, на синтезе изооктана, неогексана, триптана, а также на синтезе спиртов методом гидратации олефинов. Первым, хронологически, еще в период первой мировой войны, возник в промышленности синтез изопропилового спирта. Сейчас его мировая продукция, так же как и продукция синтетического этилового спирта, измеряется в сотнях тысяч тонн [28]. В меньших количествах получается третичный бутиловый спирт, через который синтезируются тре-

тичнобутилфенол — полупродукт растворимых в углеводородах фенолформальдегидных смол, и третичнобутилнафталин, идущий для синтеза так называемого «некаля» — моющего средства. Главным же образом получение третичного бутилового спирта служит целям выделения из смеси бутиленов чистого изобутилена, идущего на синтез 1) загустителя масел — «паратона», 2) высокомолекулярного твердого продукта «оппанола» или «вистанекса», 3) бутилкаучука — сополимера изобутилена с изопреном. Изопропиловый спирт используется и как растворитель и как сырье для производства ацетона, кетена и многих других препаратов. Этиловый спирт идет на производство эфира, этилацетата и главным образом на синтез дивинилового каучука.

Однако ни в какое сравнение, даже при сопоставлении с нуждами промышленности синтетического каучука, не идет потребность в интересующих нас углеводородах со стороны производства 100-октановых моторных топлив. Хотя к периоду возникновения второй мировой войны, при продолжающемся количественном росте крекинга, термический крекинг уже был заменен каталитическим, при котором выход пропилена в 2 раза, а бутиленов в 5 раз выше, чем при термическом, положение с сырьем для гигантского производства компонентов моторного топлива все же оставалось напряженным. Вначале синтез технического изооктана проводился лишь двустадийно. Исходные олефины состава C_4 (или смесь C_4 и C_5) подвергались димеризации над серной кислотой, фосфорной кислотой или пирофосфатом меди, а полученные димеры затем гидрировались. Рост спроса на изооктан привел к разработке одностадийного метода синтеза действием серной кислоты на смесь изобутана с бутиленами. В результате, возможности производства изооктана сильно возросли, тем более что вскоре были найдены также и промышленные пути изомеризации н.-бутана в изобутан. Часть изобутана пришлось выделить, однако, производству неогексана, а изобутилен расходовать не только на изооктан, но и на триптан (триптан получается не только

вышеуказанным методом Бутлерова — Эльтекова, но и деметилированием 2,2,3-триметилпентана, который синтезируется алкилированием изобутана бутиленами под действием горячей серной кислоты).

В ряде стран изооктан получался:

1) из изобутана и н.-бутана отходящих газов гидрирования угля (н.-бутан предварительно подвергался дегидрогенизации над окисью хрома на глиноземе);

2) из изобутилена, получавшегося из окиси углерода и водорода через синтетический изобутиловый спирт [29]

Большие масштабы в СССР получило за годы Сталинских пятилеток производство изооктана и других 100-октановых компонентов, главным образом на основе газов крекинга нефти. Мировая продукция этих компонентов давно уже измеряется в миллионах тонн.

В случае надобности для производства изобутана и изобутилена могли бы быть привлечены и дополнительные ресурсы. В нефтяной промышленности разработан так называемый глубокий крекинг, который дает возможность утроить выходы бутиленов и бутанов. Ценой задержки сырья в зоне высоких температур до выхода газа (состоящего из пропана, этана, метана и водорода) в 30% по весу на исходное сырье удается достигнуть и выхода углеводородов состава C_4 в 11,5% по весу на исходное жидкое сырье. Таким образом, в этом процессе мы имеем новый вид крекинга на C_4, аналогичный пиролизу на толуол. Найден также и путь синтеза изобутана из $CO + H_2$ в процессе, получившем название изосинтеза [30]. Показана возможность синтеза изобутилена с высокими выходами из ацетиленоводородных смесей крекинга метана [31].

Нет сомнений, что промышленность может получать столько изобутана, изобутилена и других олефиновых углеводородов, сколько ей потребуется. Спрос же на изопарафиновые углеводороды должен расти не только со стороны двигателей поршневого типа, но и со стороны нового так называемого воздушного

реактивного двигателя (для которого нужны изопарафиновые углеводороды с т. кип. 60—300° и которому ресурсы керосина природной нефти скоро будут уже не достаточными). Причиной гигантского роста спроса на изопарафиновые углеводороды (изооктан, триптан, неогексан, углеводороды с двумя четвертичными углеродами) является то обстоятельство, что эти стойкие к детонации углеводороды дают возможность экономить нефть и резко повышают тактические качества авиации и автотранспорта, давая возможность увеличивать радиус действия, скорость, маневренность и т. д.

Из года в год будет несомненно расти также и спрос на синтетический этиловый спирт и бутилены в первую очередь для производства синтетического каучука, масштабы которого, как известно, определяются мощностью автотракторного и авиационного парка. Вместе с развитием промышленности органического синтеза будет расти также и слава А. М. Бутлерова — гениального творца теории строения, своим гигантским трудом проложившего магистральные пути развития органической химии, давшего промышленности методы производства важнейших продуктов — компонентов моторных топлив и полупродуктов синтеза каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. Настоящий сборник, стр. 119.
2. Там же, стр. 159.
3. Там же, стр. 202.
4. Там же, стр. 211.
5. Там же, стр. 271, 279, 317, 322.
6. Вышнеградский А., ЖРХО, 1874, *6*, 165.
7. Жданов Е., ЖРХО, 1876, *8*, 184.
8. Прянишников И., ЖРХО, 1871, *3*, 175.
9. Нахапетьян А., ЖРХО, 1871, *3*, 178.
10. Чайковский Н., ЖРХО, 1872, *4*, 95; Павлов Д., ЖРХО, 1878, *10*, 286; Явейн Л., ЖРХО, 1878, *10*, 249.
11. Павлов Д., ЖРХО, 1874, *6*, 170.
12. Львов М., ЖРХО, 1870, *2*, 176.

13. Горяинов В., ЖРХО, 1872, *4*, 230.
14. Настоящий сборник, стр. 224.
15. Бутлеров А. М., ЖРХО, 1870, *2*, 11.
16. Настоящий сборник, стр. 335.
17. Там же, стр. 292.
18. Там же, стр. 360 и сл.
19. См. обзор Aston, Chem. and Eng. News, 1945, *23*, 1834.
20. Анцус Л. И., Андреев Д. Н. и Петров А. Д., ЖОХ, 1933, *3*, 253.
21. Drake, Kline, Rose, J. Am. Ch. Soc., 1934, *56*, 2076.
22. Brooks, Cleaton, Carter, J. Research of Nat. Bur. of Stand., 1937, *19*, 319.
23. Оболенцев Р. Д., ЖПХ, 1940, *13*, 1869.
24. Johnson, Fawcett, J. Am. Ch. Soc., 1946, *68*, 1416.
25. Whitmore, Chem. and Eng. News, 1948, *26*, 668; Синтез моторного топлива. Сб. № 1, изд. ИЛ, 1949, стр. 7.
26. Анцус Л. И. и Петров А. Д., ДАН, 1950, *70*, 425.
27. Бутлеров А. М., ЖРХО, 1878, *10*, 90.
28. Goldstein, The Petroleum Chemicals Industry, London, 1949, pp. 133, 137.
29. Петров А. Д., Синтез и изомерные превращения углеводородов, изд. АН СССР, 1947, стр. 237.
30. Fischer, Oel und Kohle, 1943, *39*, 517.
31. Петров А. Д. и Анцус Л. И., ЖФХ, 1940, *14*, 1308; Изв. АН СССР. ОХН, *1942*, 125.

ПРИМЕЧАНИЯ К РАБОТАМ А. М. БУТЛЕРОВА

1

Очерк развития теоретических воззрений

[1] (к стр. 7). «Очерк развития теоретических воззрений» был помещен в 1-м выпуске «Введения к полному изучению органической химии», который вышел из печати в начале 1864 г. К немецкому переводу «Введения» (Лейпциг, 1867—1868 гг.) Бутлеров добавил несколько примечаний и новый § 69а — «Современное состояние теоретических воззрений». В связи с этим автор изменил название раздела, охватывающего § 67—69 (см. прим. 40), и изложил материал в этих параграфах в прошедшем времени вместо настоящего, как это было в русском издании.

В настоящем сборнике за основу принят русский текст «Введения», но с учетом изменений и дополнений, внесенных автором в немецкий перевод. Сохранена оригинальная нумерация параграфов, а также ссылки на другие параграфы «Введения». В последнем случае, когда требуется пояснение, в примечаниях коротко излагается или цитируется содержание соответствующего раздела. Примечания к немецкому переводу и § 69а даются в настоящем сборнике по изданию «Введения» 1887 г., сверенному с немецким текстом. Примечания Бутлерова к немецкому переводу оговорены. Дополнения в тексте заключены в квадратные скобки.

[2] (к стр. 8). Л о р а н О., Метод химии.—L a u r e n t A., Méthode de chimie, Paris, 1854. Книга Лорана, вышедшая уже после смерти автора, содержит жестокую критику дуалистических взглядов.

[3] (к стр. 8). Т. е. валентности. В немецком переводе Бутлеров уже употребляет слово Valenz, а не Atomigkeit.

[4] Настоящий сборник, стр. 464.

[5] (к стр. 9). Т. е. углерода. Бутлеров вообще часто употреблял вместо слова «углерод» — «уголь».

[6] (к стр. 10). В современных курсах истории химии на русском языке известна под именем теории этерина. Название «эфирин», употребленное

Бутлеровым, однако, логичнее для русского языка, потому что подчеркивает происхождение этого названия от слова «эфир», так же как и у Берцелиуса, впервые предложившего его в 1832 г. (Ann., 1832, *3*, 286), слово Aetherin этимологически связано со словом Aether (эфир).

[7] (к стр. 11). Этот термин, введенный Дюма, происходит от греческого слова μετάληψις — обмен.

[8] (к стр. 11). Слова «пай» и «атом» употребляются Бутлеровым в огромном большинстве случаев как совершенно равнозначные (исключение см. прим. 32). У русских химиков, предшественников Бутлерова, наоборот, слово «пай» было синонимом слова «эквивалент».

[9] (к стр. 12). Между тем уксусная кислота $C_2H_4O_2$ и этиловый спирт C_2H_6O содержат не одинаковое число атомов, что может показаться противоречащим вышеприведенной формулировке. Следует иметь в виду, что Дюма принимал вдвое меньшие атомные веса для углерода (C = 6) и кислорода (O = 8) по сравнению с современными, поэтому у него формулы уксусной кислоты $C_4H_4O_4$ и этилового спирта $C_4H_6O_2$ имели одинаковое количество «атомов». Вся последняя фраза выпущена в немецком переводе.

[10] (к стр. 14). Частицами Бутлеров называл молекулы.

[11] (к стр. 14). Сам Бутлеров дает следующее определение закону объемности: «...удельный вес пара какого-либо вещества, по отношению к водороду, равняется $\frac{\text{весу частицы}}{2}$, а частичные количества веществ занимают, в газообразном состоянии, вдвое более пространства, чем весовая единица (пай или эквивалент) водорода и пайные количества других веществ» (Введение, § 25).

[12] (к стр. 14). Закон четности был сформулирован Лораном следующим образом: «Во всяком органическом соединении сумма атомов водорода, азота, фосфора, мышьяка, металлов и галоидов должна быть четным числом» (Ann. chim. phys., 1846, [3], *18*, 268).

[13] (к стр. 15). *Двухобъемные* формулы получаются в соответствии с законом объемности (см. прим. 11). За единицы объема принимается объем, занимаемый грамм-атомом водорода H = 1. По сравнению с такой единицей грамм-молекулы веществ в газообразном состоянии будут занимать *два* объема. *Четырехобъемные* формулы получаются, если за единицу объема, взять объем, занимаемый грамм-эквивалентом («атомом» кислорода O = 8). По сравнению с такой единицей грамм-молекулы веществ в газообразном состоянии будут занимать *четыре* объема.

Смысл замены четырехобъемных формул двухобъемными заключался в том, что химики перестали ориентироваться на кислород O = 8 и связанные с ним атомные веса C = 6, S = 16 и т. д., а перешли к другой единице H = 1, при сравнении с которой атомный вес O = 16, C = 12, S = 32 и т. д., что соответствует действительности.

[14] (к стр. 15). Ж е р а р Ш., Введение в изучение химии, основанное на унитарной системе.— G e r h a r d t Ch., Introduction à l'étude de chimie par le système unitaire, Paris, 1848 (есть русские переводы).

[15] (к стр. 15). Ж е р а р Ш., Курс органической химии.— G e r h a r d t Ch., Traité de chimie organique, 4 vol., Paris, 1853—1856.

[16] (к стр. 15). Т. е. молекулярной. См. прим. 10.

[17] См. далее § 58.

[18] (к стр. 17). Вода как таковая.

[19] (к стр. 17). Хиггинса, конечно, нельзя считать ни автором, ни даже соавтором атомистической теории. См. К е д р о в Б. М., Атомистика Дальтона, Госхимиздат, М.— Л., 1949, стр. 104 и сл.

[20] (к стр. 18). Т. е. закона кратных отношений.

[21] (к стр. 18). «Молекулярная конституция — это истинное расположение атомов» (G e r h a r d t Ch., Traité, t. IV, 1856, p. 561).

[22] (к стр. 19). «В данном состоянии».

[23] (к стр. 20). Кекуле, как и другие сторонники теории типов, называет «типическим» водород, способный замещаться на металл, иными словами, соединенный с углеродом посредством кислорода (Lehrb., I, S. 174). Бутлеров, наоборот, называет типическим водород, соединенный непосредственно с углеродом. Так же делал и Кольбе, который в метиловом спирте насчитывал *три* типических водорода (Ann., 1864, *132*, 102).

[24] Роданистому.

[25] Настоящий сборник, стр. 82 и 483.

[26] (к стр. 20). К о л ь б е Г., Подробный учебник органической химии.— K o l b e H., Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig, Bd. I, 1854—1859, Bd. II, 1860.

[27] (к стр. 21) «Собственно пункты приложения химических сил сродства» (К о л ь б е, Lehrb., I, S. 13). Под пунктами приложения сил сродства Кольбе понимал ближайшие составные части, т. е. радикалы, как видно из фразы, часть которой цитируется Бутлеровым: «Невозможно никакое дальнейшее продвижение вперед в науке прежде, чем мы точно не исследуем эти ближайшие составные части органических соединений, т. е. собственно пункты приложения химических сил сродства». Между тем, истолковав вышеприведенные слова в смысле учения о химическом строении как «взаимное химическое отношение отдельных паев», Бутлеров в ряде своих работ считает Кольбе своим единомышленником в основных вопросах теории химического строения (см. настоящий сборник, стр. 32, 85, 138 и т. д.). После появления «Введения» на немецком языке, Кольбе выступил с резким протестом против того, чтобы его причисляли к «структуристам», и, в частности, против того истолкования, которое дал вышеприведенным словам Бутлеров. «Я не способен составить себе никакого представления

о способе взаимной связи элементарных атомов в молекуле, и химики вообще никогда не приобретут его» (Кольбе, Моды современной химии, J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *4*, 259).

Поскольку вопрос о принципиальном различии во взглядах сторонников теории химического строения и Кольбе в курсах истории химии почти не освещен или освещен неправильно, целесообразно здесь рассмотреть его подробнее, на конкретном примере, чтобы не создалось ложного представления об участии Кольбе в создании и развитии теории химического строения. Если для Бутлерова и его сторонников в этиловом спирте углерод группы CH_3 непосредственно связан с углеродом группы CH_2OH, то для Кольбе метильная группа CH_3 «в качестве единого целого» уподобляется «водородному атому, чье место в метиловом спирте она заместила» (Кольбе, J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *3*, 129). Основная причина, почему Бутлеров считал Кольбе «структуристом», заключается в том, что создатель теории химического строения «не вполне ясно выраженное определение понятия химической конституции», данное Кольбе, истолковал в духе теории химического строения.

[28] (к стр. 21). В § 38 «Введения» Бутлеров определяет *химическое строение* как «*порядок химического взаимнодействия различных элементарных паев*, результатом которого будет существование определенной частицы».

[29] (к стр. 21). Отсюда, однако, не следует делать вывода, что Лоран понимал конституцию в смысле теории химического строения. «Герградт и Лоран указывали, что мы можем судить *только об одинаковости* (курсив наш.— *Ред.*) строений двух веществ, если они дают сходственные превращения» (Меншуткин Н. А., Очерк развития химических воззрений, СПб., 1888, стр. 200).

[30] (к стр. 21). «Два объема» по отношению к объему, занимаемому одним грамм-атомом водорода (H = 1). См. прим. 13.

[31] (к стр. 22). Об основности кислоты Жерар предложил судить по числу рядов производных (солей, эфиров и т. д.), которые она может образовать; например, двухосновная кислота дает *два* ряда: кислые и средние соли (эфиры, амиды и т. д.), трехосновная — *три* ряда и т. д.

[32] (к стр. 24). Здесь «пай» означает частицу, молекулу, но не атом.

[33] (к стр. 24). В немецком переводе заглавие этого параграфа «Valenz (Atomigkeit)» — «валентность (атомность)».

[34] (к стр. 24). В немецком тексте везде в дальнейшем слово «многоатомность» переведено словом «Polyvalenz» — «поливалентность».

[35] (к стр. 24). Подразумевается —одновалентного (одноатомного) металла.

[36] (к стр. 25). Хлорсульфоновая кислота.

[37] (к стр. 26). Бутлеров дает следующее определение генетическим рядам: «Тела *одинаковой предельности, заключающие остатки одной и той же углеводородной частицы*, составляют так называемые *гетерологические* или *генетические* ряды (ряды происхождения)». Например, C_2H_6, C_2H_5Cl, C_2H_5OH и т. д. (Введение, § 40).

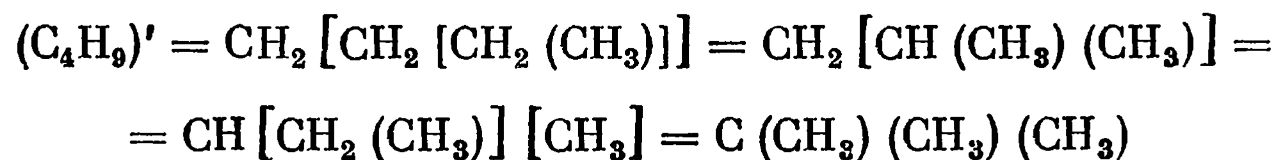
[38] (к стр. 28). В § 39 «Введения» Бутлеров пишет: «...вообще для *n* паев углерода maximum атомности группы, ими образованной, выразится формулой $4n-(n-1).2 = 2n + 2$». Для предельных углеводородов дается формула C_nH_{2n+2}, для непредельных $(C_nH_{2n})''$, $(C_nH_{2n-2})^{IV}$ и т. д.

[39] (к стр. 30). Этот переход к рассмотрению химического строения Бутлеров показал на примере метилового спирта в § 38 «Введения». «Остаток $(H'O'')'$ обладает единицею свободного сродства, и эта единица принадлежит паю O, а в радикале $(CH_3)'$ или в частице $(CO)''$ свободное сродство принадлежит углероду... Если, например, $(CH_3)'$ и $(HO)'$ соединяются, то ясно, что это будет случай, в котором $^3/_4$ сродства углерода (3 единицы) действуют на водород, а $^1/_4$ сродства углерода (1 единица) — на половину (1 единицу) сродства кислородного пая, между тем как другая половина (единица) сродства кислородного действует на один водородный пай. Таким же образом и во всех случаях, при взаимнодействии различных паев, радикалов и остатков, необходимо приходится рассматривать *порядок химического взаимнодействия различных элементарных паев*», т. е. химическое строение.

[40] (к стр. 30). В русском издании «Введения» (1864—1866) § 67—69 имели общее заглавие «Современное состояние теоретических воззрений». В немецком переводе это заглавие относится только к дополнительному § 69a.

[41] Настоящий сборник, стр. 68.

[42] (к стр. 30). В § 46 «Введения» Бутлеров приводит формулы изомерных бутилов:



$$(C_4H_9)' = CH_2[CH_2[CH_2(CH_3)]] = CH_2[CH(CH_3)(CH_3)] =$$
$$= CH[CH_2(CH_3)][CH_3] = C(CH_3)(CH_3)(CH_3)$$

и пишет в примечании, что этот ряд формул «представляет бутил, именно, как продукт замещения водорода в мэфиле (CH_3) мэфилом же, неизмененным или таким, которого водород в свой черед подвергся замещению тем же мэфилом».

Формулы алкоголей путем метильного замещения выводил Кольбе.

[43] (к стр. 32). Из приведенных здесь примеров (см. также настоящий сборник, стр. 92 и сл.) следует, вопреки мнению Бутлерова, что Кольбе *не* употреблял свои формулы в смысле химического строения (см. прим. 27).

[44] (к стр. 33). В § 46 «Введения» Бутлеров показывает возможность судить о числе изомеров с точки зрения химического строения.

[45] (к стр. 35). В Z. f. Ch. реферат статьи Кекуле из Bull. Soc. chim., 1865, [N. S.], *3*, 98.

[46] (к стр. 36). В 1870 г. сам Бутлеров дал убедительное опровержение этой точки зрения (настоящий сборник, стр. 231).

[47] Настоящий сборник, стр. 194.

2

Сообщение об иодистом метилене

[1] (к стр. 37). В этой и следующей статьях Бутлеров пользуется эквивалентными весами: C = 6, O = 8 и т. д.

[2] (к стр. 43). Подвергнув более подробному изучению получающиеся при взаимодействии иодоформа с алкоголятом натрия кислоты, Бутлеров позднее (Горный журн., *1860*, ч. 2, 504—515; Ann., 1861, *118*, 325—330) пришел к выводу, что они представляют собой смесь акриловой и этилмолочной («валеролактиновой») кислот. Последняя, по мнению Бутлерова, могла бы получиться из первой при присоединении к ней одной молекулы спирта, в среде которого проводилась реакция.

3

О некоторых производных метилена

[1] (к стр. 46). Статья опубликована в Горном журнале за 1859 г. и представляет собой перевод мемуара Бутлерова «Mémoire sur quelques dérivés de méthylène (Bull. Soc. chim., *1859*, 48—55), сделанный, повидимому, современником Бутлерова известным русским химиком Н. Н. Соколовым (1826—1877). Под статьей подпись: «перевод Н. С.».

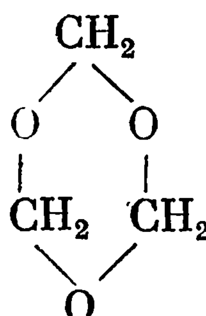
При сравнении перевода с французским текстом было установлено, что переводчик заменил эквивалентные веса углерода и кислорода атомными. В настоящем сборнике восстановлен способ написания формул, принятый в оригинале. Кроме того, в переводе были обнаружены пропуски слов и целых фраз; и то и другое было восстановлено в квадратных скобках.

[2] Настоящий сборник, стр. 37.

[3] (к стр. 46). По современной терминологии не «метилгликол» а «метиленгликоль». В настоящем сборнике сохранено первое название, поскольку оно систематически применяется как во французском оригинале, так и в русском переводе.

[4] (к стр. 48). Уравнение реакции взаимодействия диацетата метиленгликоля с глетом приводит к образованию уксуснокислого свинца; образование углекислого свинца им не объясняется.

[5] (к стр. 50). Повторив определение плотности пара «диоксиметилена» в 1869 г. («Zur Geschichte der Methylenverbindungen», Z. f. Ch., 1860, [N. F.], *5*, 90—92), Бутлеров нашел, что, испаряясь при 156°, это вещество образует мономер CH_2O с молекулярным весом 30 и что, следовательно, в работе 1859 г. им была допущена экспериментальная ошибка. Таким образом, основание для названия «диоксиметилен» отпало, и в статье 1869 г. Бутлеров, учитывая ставшие известными к тому времени новые факты, высказал предположение, что полученное им в 1859 г. из иодистого метилена твердое вещество является «триоксиметиленом» $(CH_2O)_3$ и что строение его, по всей вероятности, циклическое:



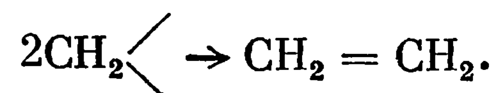
В настоящее время наиболее устойчивым и хорошо изученным полимером формальдегида является кристаллический α-триоксиметилен, способный перегоняться без разложения и обладающий приведенной выше циклической формулой строения.

В руках Бутлерова в 1859 г. был, по всей вероятности, аморфный способный к деполимеризации полимер формальдегида неопределенного молекулярного веса — параформальдегид.

[6] (к стр. 52). При нагревании с раствором щелочи параформальдегид деполимеризуется и дает раствор формальдегида.

[7] (к стр. 53). При этом образуется гексаметилентетрамин — уротропин, которому посвящена следующая статья Бутлерова.

[8] (к стр. 53). Бромистого этилена. Образование последнего указывает на то, что при попытках отнять галоид от иодистого метилена и получить свободный метилен образуется этилен:



[9] (к стр. 54). Современные данные о зависимости температуры кипения дихлоропроизводных углеводородов алифатического ряда от строения приводят к выводу, что расположение атомов галоида сильно влияет на температуру кипения. Так, 1,2-дихлорэтан кипит при 84°; 1,1-дихлорэтан—

при 58°; 1,3-дихлорпропан кипит при 120°; 1,2-дихлорпропан — при 97°; 2,2-дихлорпропан — при 69,7°. Таким образом, сближение атомов хлора в молекуле вызывает снижение температуры кипения; самой низкой температурой кипения обладают изомеры, у которых оба атома хлора стоят у одного углерода. Естественно, что хлористый метилен должен иметь низкую температуру кипения, во всяком случае, более низкую, чем 1,1-дихлорэтан (хлористый этилиден).

Непонятное для современного читателя предположение Бутлерова, что описываемые им в 1859 г. галоидопроизводные являются производными метилидена, а не метилена, объясняется тем, что в то время не отдавали себе отчета в невозможности существования изомерных органических соединений с одним атомом углерода. Так, Байер в 1857 г. «доказал» существование двух хлористых метилов, полученных различными путями и обладающих различными свойствами (Ann., 1857, *103*, 183).

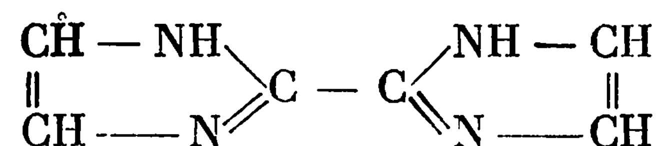
4

О новом производном метилена

[1] (к стр. 55). Статья опубликована в Горном журнале за 1860 г. и представляет собой перевод немецкой статьи «Ueber ein neues Methylenderivat», напечатанной в Ann., 1860, *115*, 322—327. Перевод, повидимому, сделан известным русским химиком П. А. Ильенковым. Под статьей подпись: «перевод П. И.». Перевод сверен с оригиналом и неточности исправлены.

[2] (к стр. 55). Бутлеров имеет в виду открытую Вюрцем в 1859 г. реакцию между окисью этилена и аммиаком, при которой образуются аминоэтиловые спирты — этаноламины, по современной терминологии.

[3] (к стр. 55). Гликозин или диимидазолин

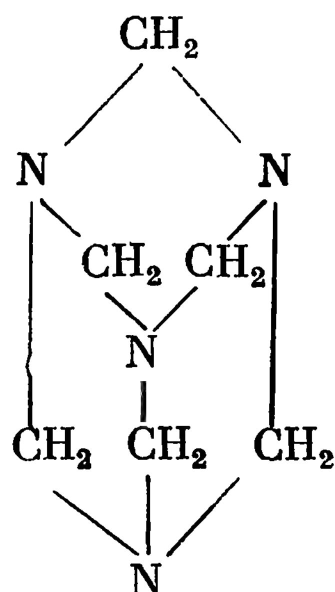


получается наряду с глиоксалином —имидазолом — при действии аммиака на глиоксаль (Debus H., Ann., 1858, *107*, 199; Wyss G., Ber., 1877, *10*, 1375; Pinner A., Ber., 1884, *17*, 2000).

[4] (к стр. 56). С хлорной платиной образует хлороплатинат.

[5] (к стр. 56). С 1860 г. Бутлеров применяет современные атомные, а не эквивалентные веса для всех элементов. В связи с этим он пишет, как это было принято в то время, $\not{C} = 12$, $\not{O} = 16$, $\not{S} = 32$ и т. п.; неперечеркнутые знаки тех же элементов продолжали означать C = 6, O = 8, S = 16.

[6] (к стр. 57). Гексаметилентетрамином или уротропином и теперь называют кристаллический продукт взаимодействия формальдегида с аммиаком состава $C_6H_{12}N_4$; строение его выражается формулой



5

К истории производных метилена

[1] (к стр. 60). Этому вопросу посвящены две статьи Бутлерова: «Faits pour servir à l'histoire des dérivés méthyléniques» (Bull. Soc. chim., *1861*, 84—90) и «Beiträge zur Geschichte der Methylenderivate» (Z. f. Ch., *1861*, 462—66). Они близки между собой по содержанию и местами полностью совпадают. Французская статья несколько подробнее и содержит аналитические данные. В настоящем сборнике дается перевод французской статьи.

[2] (к стр. 61). В немецкой статье (см. прим. 1) сказано: «уже на холоду... легко действует на Фелингов медный раствор, при нагревании восстанавливает его очень сильно и почти мгновенно» (стр. 463).

[3] (к стр. 64). В немецкой статье указывается, что название «метиленитан» предложено Бутлеровым по аналогии с «маннитаном»—простейшим ангидридом маннита.

[4] (к стр. 65). Позднее Лёв (L o e w O., Ber., 1899, *22*, 478) изучал конденсацию формальдегида под влиянием известкового молока и установил, что при этом образуется смесь различных сахаров. В 1890 г. Э. Фишер (Ber., 1890, *23*, 388, 2127) выделил из продукта щелочной конденсации формальдегида индивидуальный углевод — α-акрозу.

6

О химическом строении веществ

[1] (к стр. 68). Статья «О химическом строении веществ» является русским текстом доклада, прочитанного Бутлеровым на заседании химической секции 36-го Съезда немецких врачей и естествоиспытателей 19-го сентября

1861 г. в г. Шпейере. Доклад был опубликован впервые в журнале Эрленмейера Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1861*, 549. Несмотря на это, вопреки установившейся традиции, этот доклад был помещен в «Ученых записках Казанского университета», причем редакция их сделала следующее примечание: «Статья эта была уже напечатана в Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, *1861*, 549 (Einiges über die chemische Structur der Körper), но так как она вместе со следующей статьей («О сродстве многоатомных паев».— *Ред.*) составляет приложение к отчету о заграничной поездке проф. Бутлерова, помещенному во II-ом отделе этого выпуска, и притом обе статьи имеют неоспоримую солидарность, то редакция и сочла необходимым с одобрения факультета поместить в Ученых записках статью, уже напечатанную в заграничном издании». Сличая русский и немецкий тексты статьи, удалось исправить несколько опечаток, вкравшихся в русское издание. Разночтения оговорены в примечаниях.

[2] (к стр. 68). Аминоалкоголи (этаноламины), полученные в 1859 г. Вюрцем при действии окиси этилена на водный раствор аммиака (C. r., 1859, *49*, 898).

[3] (к стр. 68). Теория этерина. В «Очерке развития теоретических воззрений» Бутлеров называет ее «эфиринной теорией» (см. настоящий сборник, стр. 10).

[4] (к стр. 69). Фамилия французского химика Gerhardt'a (эльзасца родом) произносилась и писалась русскими по-разному: в середине прошлого века чаще писали Гергард, затем укоренилось французское произношение, и стали писать Жерар (реже Герар). В настоящем издании в статьях Бутлерова, напечатанных в свое время по-русски, сохранена авторская транскрипция этой фамилии; в переводах и примечаниях, как у нас теперь принято, пишется Жерар.

[5] (к стр. 69). В Z. f. Ch., стр. 550—«Є (1 атом)». В русском тексте Бутлеров термины «пай» и «атом» употребляет один вместо другого как совершенно равнозначные. О знаке Є см. прим. 5 к работе 4.

[6] (к стр. 70). В общих чертах механизм образования кислоты $C_5H_{10}O_3$ (названной сначала валеролактиновой, а затем этилмолочной) из акриловой кислоты и алкоголя Бутлеров подверг обсуждению еще в 1860 г. (Ann., 1860, *114*, 213 и Bull. Soc. chim., *1860*, 147—148). Совершенно так же трактуются реакции присоединения и здесь (см. далее стр. 76).

[7] (к стр. 71). В Z. f. Ch., стр. 552 «хлористый мэфиламмоний» причисляется к трем типам: $ЄH_4$, NH_4Cl и HCl.

[8] (к стр. 71). В Z. f. Ch., стр. 552 добавлено здесь: «или атомности».

[9] См. прим. 2 к работе 1.

[10] (к стр. 71). Тем самым Бутлеров предлагает временно абстрагироваться от механического расположения атомов в пространстве. Ср. настоящий сборник, стр. 85.

[11] (к стр. 72). Это первое определение химического строения на русском языке несколько отличается от формулировки в Z. f. Ch., стр. 553. Там сказано: «Полагая, что каждому химическому атому свойственно лишь определенное и ограниченное количество химической силы (сродства), с которой он принимает участие в образовании тела, я назвал бы химическим строением эту химическую связь или способ взаимного соединения атомов в сложном теле. (Von der Annahme ausgehend, dass einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers Theil nimmt, innewohnt, möchte ich diesen chemischen Zusammenhang, oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper, mit dem Namen der chemischen Structur bezeichnen)». Сопоставление обоих определений, а также высказывания Бутлерова, относящиеся к более позднему времени (см. настоящий сборник, стр. 441), говорят, что под «посредственным или непосредственным влиянием» атомов *здесь* Бутлеров подразумевает их посредственную или непосредственную *связь*. Это «влияние» следует отличать от того, о котором идет речь ниже, на этой же странице, и во многих местах настоящего сборника (напр., на стр. 97 и сл., 418, 442, 452 и т. д.).

Бутлеров почти никогда не употреблял в русских статьях выражение «химическая структура», а преимущественно «химическое строение», поэтому и в переводах, выполненных для настоящего сборника, слово «Structur» систематически передается словом «строение».

[12] (к стр. 72). В Z. f. Ch., стр. 553 соответствующее немецкое слово vorläufig выделено разрядкой, тем самым снова подчеркивается *временный* характер отказа от изучения расположения «физических» атомов.

[13] (к стр. 73). В Z. f. Ch., стр. 554 есть еще один пример: синтез «метиламина из синильной кислоты и водорода».

[14] (к стр. 73). Это слово в Z. f. Ch. отсутствует и, повидимому, попало в русский текст по недосмотру.

[15] (к стр. 73). В Z. f. Ch., стр. 555 — «die spaltenden Reactionen»— реакции расщепления.

[16]. (к стр. 73). В Z. f. Ch., стр. 555 — «eine glatte Zersetzung»— гладкое разложение.

[17] (к стр. 74). Впервые Берцелиус в 1830 г. назвал изомерными соединения, обладающие одинаковым элементарным составом, но различающиеся свойствами (Pogg. Ann., 1830, *19*, 305). Через два года (там же, 1832, *26*, 320) он уже различал соединения *полимерные*, *собственно изомерные* или *изомерные в узком смысле слова*, к которым он причислил винную и виноградную кислоты, и *метамерные*, к которым Берцелиус отнес уксуснокислый метил и муравьинокислый этил и т. д., т. е. соединения, различие между которыми можно выразить с помощью рацио-

нальных (дуалистических) формул. Впоследствии к изомерам стали относить вообще все соединения, различие которых не может быть выражено рациональной формулой (K e k u l é, Lehrb., I, S. 188), а к метамерам тела, о причинах различия которых можно составить себе некоторое представление при помощи рациональных (типических) формул. У Бутлерова в 1862 г. было почти такое же противопоставление изомерных и метамерных соединений. «Как скоро химическое строение изомеров изучено и оказывается различным, тела получают название метамерных веществ» (Б у т л е р о в А. М., Органическая химия и т. д., 1862—1863, стр. 26), и различие между ними, следовательно, может быть выражено с помощью рациональных формул химического строения (см. далее прим. 25 к прилож. и прим. 15 к работе 10).

Слова в квадратных скобках в русском тексте отсутствуют и добавлены редакцией настоящего сборника.

[18] (к стр. 75). В «Ученых записках Казанского университета» за 1862 г. помещены подряд три статьи Бутлерова: «О химическом строении веществ», «О сродстве многоатомных паев» и «Об аминах» (см. библиографию трудов А. М. Бутлерова в настоящем сборнике). В статье «О сродстве многоатомных паев» речь идет о различии единиц сродства атома углерода.

В статье «Об аминах» Бутлеров указывает, что из пяти единиц сродства «пятиатомного» азота одна отличается от четырех других. «Нет... достаточной причины считать четвертую единицу азотного сродства, занятую водородом и углеродистыми группами в аммонийных соединениях, отличною от трех первых. Пятая единица сродства, отличная от четырех первых, способна действовать на галоиды, но не способна связывать водород или углеродистые группы».

После экспериментальной проверки Бутлеров отказался от признания абсолютного различия единиц сродства углеродного атома в пользу взаимного влияния атомов, так сказать, «наведенного» различия единиц сродства. Возможность такого перехода в теоретических воззрениях у Бутлерова намечалась еще в статье «О сродстве многоатомных паев». «Уже и теперь, говоря о различии единиц сродства, нельзя не указать на то влияние (см. ст. о химической структуре), которое оказывает на свойство одних единиц сродства натура паев, связывающих другие единицы, и необходимо даже прибавить, что различие, быть может, условливается этим влиянием».

В дальнейшем Бутлеров сам выступал неоднократно с критикой гипотезы различия единиц сродства (см. настоящий сборник, стр. 131 и сл., 173 и сл. и т. д.).

[19] (к стр. 75). Это правило, так же как и следующее, имеет ряд ограничений главным образом в неорганической химии (кислородные соединения азота и т. п.), но оно соответствовало уровню знаний того времени, о чем, впрочем, с самого начала говорит и Бутлеров.

[20] (к стр. 77). В Z. f. Ch., стр. 558— «к механическому типу».

[21] Настоящий сборник, стр. 27 и 33.

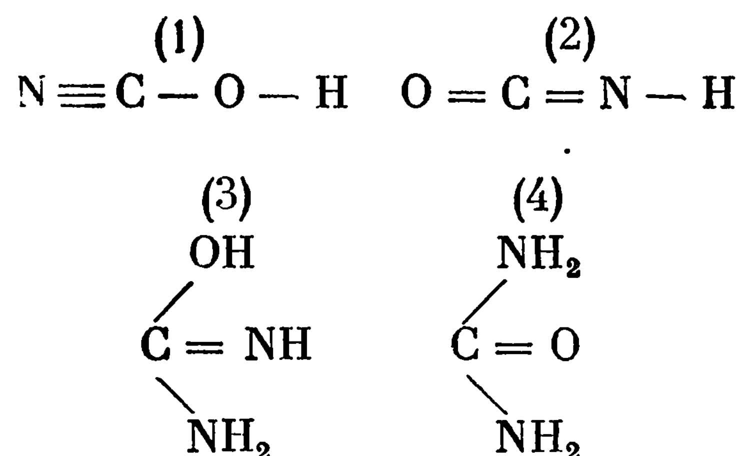
[22] (к стр. 78). В более ранних работах Бутлеров сам безуспешно пытался получить метилен CH_2 (настоящий сборник, стр. 53, 65 и сл.) и метиленгликоль CH_4O_2 (там же, стр. 44, 47, 48); формальдегид был получен им только в виде полимера — «диоксиметилена» (там же, стр. 49 и сл.).

7

Об образовании мочевин

[1] См. прим. 18 к работе 6.

[2] (к стр. 80). Эти формулы могут служить образцом первых структурных формул Бутлерова; в них указывается только атомность элементарных атомов и радикалов, но не связи между ними. Модернизируя эти формулы, получим:



Таким образом формула (1) представляет циановую кислоту, формула (2) — таутомерную ей изоциановую кислоту, формула (3) — изомочевину, таутомерную собственно мочевине (карбамиду), которой соответствует формула (4).

[3] (к стр. 81). Обычно связывают первое высказывание Бутлерова о таутомерных отношениях веществ с его статьей 1877 г. «Об изодибутилене» (настоящий сборник, стр. 370, прим.). Между тем ту же самую точку зрения по поводу циановой кислоты Бутлеров, как видно из этой статьи, высказал еще в 1862 г., причем его трактовка вопроса совпадает полностью с современным представлением о взаимоотношении двух таутомерных форм этой кислоты: «...некоторые соединения являются в известных реакциях как содержащие радикал карбонил (ЄΘ), а в других случаях могут быть рассматриваемы как заключающие в своем составе циан (ЄN). Так например, карбимид представляет в то же время циановую кислоту. То и другое название, правда, заключают понятие о различии химического строения. Например, $\left.\begin{matrix}\text{ЄΘ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}$ N—карбимид, $\left.\begin{matrix}\text{ЄN}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}$ Θ — циановая

кислота, но по легкости, с какою подобные вещества выделяют то циановую, то карбонильную группу, надо заключить, что один вид химического строения легко переходит в другой» (Органическая химия, 1862—1863, стр. 212). В «Введении» уже определенно говорится, что циановая кислота реагирует в двух формах: «Содержась в одних случаях как особое цианистое соединение, в других — как карбимид, циановая кислота, повидимому, легко может изменять свое строение, и замечательно, что существуют действительно эфило-замещенные производные, изомерные между собою и отвечающие, быть может, обоим этим случаям» (§ 273).

[4] (к стр. 81). Под *кислотностью* основания Бутлеров понимал число молекул одноосновных кислот, которое требуется для нейтрализации данного основания (см. настоящий сборник, стр. 24).

[5] (к стр. 81). Бутлеров имеет в виду, что при действии фосгена на спирты легко образуются эфиры хлоругольной кислоты и значительно медленнее — средние эфиры угольной кислоты. Бутлеров не применил для отношения между мочевиной и изомочевиной того же объяснения, что и для циановой кислоты не только потому, что он в 1862 г. был еще сторонником гипотезы о различии единиц сродства, но и потому, что в то время реакции и производные изомочевины были плохо изучены. В «Введении» он высказывает предположение, что «паи азота в мочевине расположены не симметрично и что она не представляет настоящего карбамида. В самом деле, эмпирической формуле CH_4N_2O может отвечать не только строение $\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, но также — строение $[C(OH)]'''\begin{matrix}\left.H\right\}N\\\left.H_2\right\}N\end{matrix}$ » (§ 259, прим.).

8

О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии

[1] (к. стр. 82). Кроме Z. f. Ch., эта же статья была напечатана Бутлеровым и на французском языке в Bull. Soc. chim., 1864, [N. S.], *1*, 100—128. Оба текста в основном совпадают друг с другом. Перевод сделан с немецкого текста главным образом потому, что Бутлеров впоследствии ссылался почти исключительно на него. Наиболее существенные разночтения оговорены в примечаниях.

[2] См. прим. 21 к работе 1.

[3] См. прим. 27 к работе 1.

[4] (к стр. 84). Эта цитата является продолжением двух следующих фраз: «В до сих пор рассмотренных примерах было принято, что все атомы, связанные с углеродной группой, удерживаются силой сродства углерода. Но так же хорошо можно представить себе, что многоатомные элементы

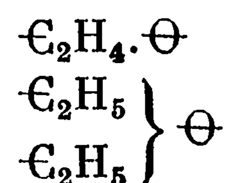
(Ѳ, N и т. д.) соединяются с углеродной группой таким образом, что лишь часть силы сродства этих многоатомных элементов, например, лишь одна единица из двух единиц сродства кислорода или лишь одна из трех единиц сродства азота связываются углеродом, так что остаются свободными у кислорода еще одна, у азота еще две единицы сродства, которые могут связываться другими атомами. Эти другие атомы...» и т. д.

[5] (к стр. 85). Знак (?) принадлежит Бутлерову. В оригинале «der an einem Sauerstoffatom *anliegende*(?)...Wasserstoff»(стр. 503). Во французском тексте: «de l'hydrogène typique, c'est-à-dire celui qui est *adossé* (anliegend) à un atome d'oxygène» (стр. 101—102). Таким образом, можно было бы перевести эту часть фразы еще и так: «водород, *прилегающий* (с франц. буквально: *прислоненный*) к атому кислорода». (Курсив везде наш.— *Ред.*). Бутлеров указывает в примечании, что такое толкование (в смысле пространственного соприкосновения атомов) противоречило бы сказанному Кекуле в другом месте: «Рациональные формулы являются формулами превращения, но не конституционными... они никоим образом не должны выражать конституцию, т. е. положение атомов в соединении. Это следует подчеркнуть, так как удивительным образом многие химики еще и теперь держатся мнения, что, изучая химические метаморфозы, можно с уверенностью заключать о химической конституции соединений, и что конституцию, т. е. положение атомов, можно выразить химическими формулами» (стр. 157). Но для Кекуле как раз и характерно, что он в своих взглядах эклектически сочетал несовместимые воззрения (см. также прим. 8 к прилож.).

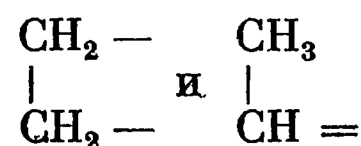
[6] (к стр. 85). Erlenmeyer E., Z. f. Ch., *1862*, 221. Правда, Эрленмейер говорит о «топографическом положении составных частей», т. е. не только отдельных атомов, но и групп NH_2, HO и т. п., в другом месте (там же, 233) он пишет о «топографическом распределении атомов или радикалов в соединении».

[7] (к стр. 86). Еще резче эта мысль сформулирована во французском тексте: «В любом случае для вещества имеется лишь одна возможная и действительно рациональная формула» (стр. 103).

[8] (к стр. 88). Речь идет о следующей формуле Кекуле для этилацеталя:



[9] (к стр. 88). Т. е.



[10] (к стр. 88). Эти формулы приведены у Кекуле в 1-ом томе его учебника: две первые — на стр. 674 и две последние — на стр. 745.

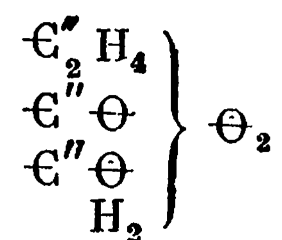
Изэтионовая кислота может быть представлена следующей формулой: $CH_2OH.CH_2SO_3H$. Этионовая кислота является ее сернокислым эфиром.

«Триэтиленгликол» — $HO.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$. Продуктом окисления триэтиленгликола является «дигликолэтиленовая кислота»: $HO.CO.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CO.OH$.

[11] (к стр. 89). Новизну и смелость высказанной Бутлеровым мысли о том, что сера шестиатомна в некоторых соединениях, в то время, когда многие химики и, в частности, Кекуле отстаивали ее двухатомность, характеризуют следующие слова Эрленмейера: «Несколько месяцев тому назад, прежде, чем я прочел соответствующее высказывание Бутлерова (Z. f. Ch., *1863*, 507), я считал невозможным, чтобы химик мог прийти к такому взгляду, а после чтения я сомневался в том, что он высказан серьезно» (Z. f. Ch., *1864*, 633).

[12] (к стр. 89). «Одноаффинный», «двухаффинный» и т. д. атом означает то же самое, что и одноатомный, двухатомный и т. д. Термин введен Эрленмейером, который произвел его от слова Affinität — сродство (Z. f. Ch., *1862*, 25). Бутлеров часто употреблял этот термин в своих работах.

[13] (к стр. 90).



[14] (к стр. 92). K o l b e H., Z. f. Ch., *1863*, 13.

[15] (к стр. 93). Формула мезоксалевой кислоты, написанная аналогично вышеприведенной формуле щавелевой, будет $2HO,C_6H_8$, где $C = 6$ и $O = 8$.

[16] (к стр. 93). В вышеупомянутой статье Бутлеровым вообще впервые высказывается мысль, что два атома азота в «азопродуктах» соединены двойной связью: «По способу происхождения веществ, сюда относящихся, и по их свойствам, мне кажется, естественно предположить, что в них 2 пая азота соединены между собою двумя единицами сродства с каждой стороны, так что здесь существует группа ($N''' N'''$)» (Уч. зап. Каз. ун., *1862*, вып. 1, отд. 1, 20). Что касается азобензойной кислоты, то в «Введении» (§ 277) Бутлеров пишет уже, что эта кислота обладает «вследствие удвоения частицы — двухатомностью».

[17] (к стр. 94). Редакцией Z. f. Ch. в примечании указывается, что от этого места и до конца статьи будут применяться следующие знаки:

C = 6 и C = 12; *O* = 8 и O = 16. Поскольку это изменение внесено в статью не самим автором, то в настоящем сборнике в целях единообразия сохраняются попрежнему C = 6 и Ȼ = 12; O = 8 и Ꝋ = 16.

[18] (к стр. 95). Немодифицированную формулу Кольбе для янтарной кислоты см. далее, стр. 112.

[19] (к стр. 98). В 1851 г. Франкланд (Ann., 1851, *77*, 247) на основании ошибочных данных пришел к выводу, что от углеводорода *водородистого этила* C_4H_6 (C = 6) отличается углеводород C_2H_3 (C = 6), получаемый при электролизе уксусной кислоты. Последний углеводород, в соответствии со взглядами теории радикалов, он считал свободным радикалом *метилом*, причем Франкланд привел результаты своих опытов в подтверждение различия этих двух углеводородов по физическим и химическим свойствам. Лоран, отрицавший существование свободных радикалов, предложил удвоить формулу «метила», который с тех пор стал называться *диметилом*. Водородистый этил $C_2H_5.H$ и диметил $CH_3.CH_3$ продолжали считать изомерами до 1864 г., когда Шорлеммер (Ann., 1864, *132*, 234) доказал ошибочность данных и выводов Франкланда.

[20] (к стр. 98). В 1857 г. Байер (Ann., 1857, *103*, 181), исследуя растворимость хлористого метила, полученного различными путями, пришел к выводу, что существуют два изомерных соединения с формулой CH_3Cl.

[21] См. прим. 18 к работе 6.

[22] Настоящий сборник, стр. 72.

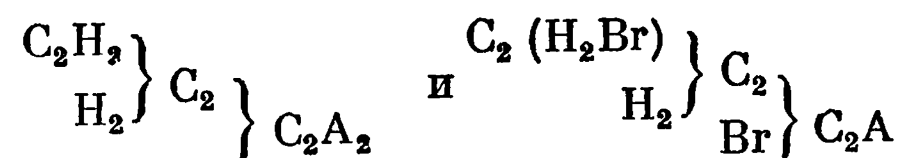
[23] См. прим. 5.

[24] Настоящий сборник, стр. 65.

[25] (к стр. 106). Точнее «дибромпировинные кислоты». В то время, когда писалась эта статья, полагали, что пировинная (метилянтарная) кислота имеет углеродный скелет неразветвленного строения, т. е. представляли ее подобной глутаровой.

[26] (к стр. 106). Под *аконовыми* кислотами Бутлеров подразумевает не самое аконовую кислоту, а ита-, цитра- и мез*аконовые* кислоты, в которых, так же как и в пировинной, принимался неразветвленный углеродный скелет.

[27] (к стр. 109). Эти формулы в Bull. Soc. chim., 1864, [N. S.], *1*, 122 поясняются другими, написанными по способу Кольбе:



$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\end{matrix}\right\}C_2A_2 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\\Br\end{matrix}\right\}C_2A$$

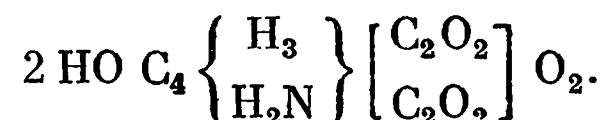
В сравнении с ними становятся легко понятными приводимые далее Бутлеровым формулы аллилена и «двубромленного пропилена».

[28] (к стр. 110). Т. е. от формулы $\left\{\begin{array}{l}CH_2Br\\CHBr\\CH_2A_2\end{array}\right.$, в которой Бутлеров, написав ее «по Кольбе», опустил A_2.

[29] (к стр. 110). Kolbe H., Lehrb., II, S. 587.

[30] (к стр. 110). Kolbe H., Z. f. Ch., *1862*, 687.

[31] (к стр. 111). Kolbe H., Ann., 1863, *125*, 99. В этой статье Кольбе высказал предположение, что при взаимодействии аммиака и хлоруксусной кислоты получаются сначала два продукта: «амидоуксусная кислота» (т. е. гликоколь) и соединение CH.COOH (C=12), или в написании Кольбе $HO.(C_2H)[C_2O_2]O$, где C = 6, получающееся при выделении молекулы HCl из хлоруксусной кислоты. «Амидоуксусная кислота» и это соединение, взаимно реагируя, дают «амидоянтарную (аспарагиновую) кислоту», формула которой в написании Кольбе выглядит так:



$$2\,HO\,C_4\left\{\begin{array}{c}H_3\\H_2N\end{array}\right\}\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_2.$$

Это объяснение реакции между аммиаком и хлоруксусной кислотой, при которой образуется, по мнению Кольбе, аспарагиновая кислота, а не ди- и тригликолевые кислоты, и имеет в виду Бутлеров, критикуя взгляды Кольбе.

[32] (к стр. 113). Судя по аналогии между гликоколем и гликолевой кислотой, надо предположить, что здесь речь идет не о собственно дигликолевой кислоте $HOOC.CH_2.O.CH_2.COOH$, а об $HO.CH_2.CO.O.CH_2.COOH$ — гликолилгликолевой кислоте, или, как ее называет Бутлеров, «одноосновной дигликоловой кислоте» (см. ниже, стр. 115). В таком случае становится понятным отношение между «дигликоламидокислотой» Гейнца (иминодиуксусной кислотой) $HO.OC.CH_2.NH.CH_2.CO.OH$, метамерной ей кислотой Бутлерова (аминоацетилоксиуксусной кислотой) $NH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$ и стоящей к ней в таком же отношении, как гликолевая кислота к гликоколю, «дигликоловой кислотой» $HO.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$. См. также формулы 2 и 5 на стр. 118.

[33] (к стр. 114). Ср. с формулой Кекуле для триэтиленгликоля на стр. 88.

[34] (к стр. 118). В соответствии со сказанным в примечании 32 случай 5 может быть представлен так: $NH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$. Очевидно, что отношение этого соединения к тригликолевой кислоте $HO.CH_2.CO.O.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$, такое же, как гликоколя к гликолевой кислоте.

[35] См. прим. 32.

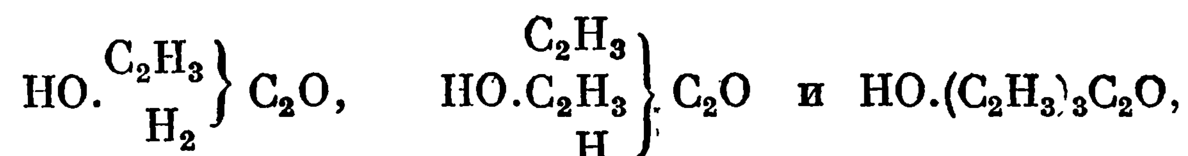
9

О третичном псевдобутильном алкоголе

[1] (к стр. 119). Статья была опубликована также в Bull. Soc. chim., однако в значительно сокращенном виде. Во французском журнале отсутствует вся часть, посвященная критике гипотезы различия единиц сродства. Лишь описание прибора, в котором Бутлеров проводил реакцию между хлористым ацетилом и цинкметилом, дано в Bull. Soc. chim. более подробно (см. прим. 6). В Z. f. Ch. была помещена, кроме того, поправка, которой Бутлеров дополняет свою статью. В настоящем сборнике она следует непосредственно за основной статьей.

[2] (к стр. 119). Бутлеров А. М., Z. f. Ch., *1863*, 490; Bull. Soc. chim., *1863*, 587.

[3] (к стр. 119). Кольбе предсказал существование вторичных и третичных спиртов, замещая в формуле метилового спирта водороды (кроме гидроксильного) на метил и другие углеводородные радикалы. Формулы Кольбе для этилового, вторичного пропилового и третичного бутилового спиртов выглядели следующим образом:



$$HO.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O, \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3\\HO.C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O \quad и \quad HO.(C_2H_3)_3C_2O,$$

где $C = 6$ и $O = 8$ (Lehrb., I, S. 569; Ann., 1860, *113*, 306—307).

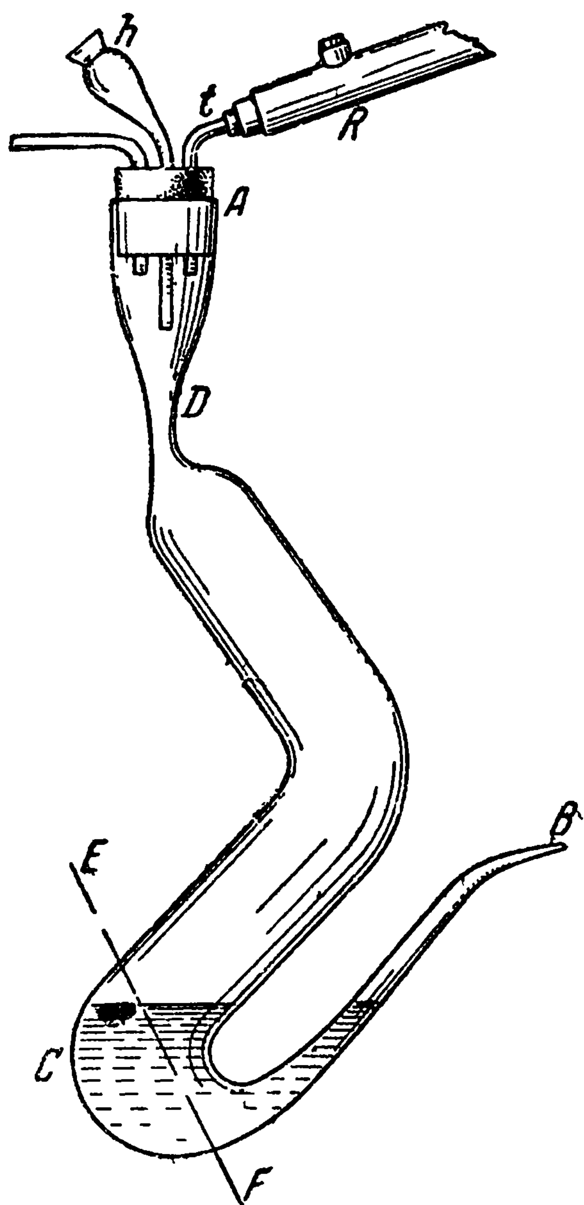
[4] (к стр. 119). Pebal и Freund, Rép. chim. pure, 1861, *3*, 11.

[5] (к стр. 120). Т. е. легко летучая.

[6] (к стр. 121). Начиная со следующей фразы и до конца абзаца помещено описание прибора и приемов, которыми пользовался Бутлеров для получения третичного бутилового спирта. В Bull. Soc. chim. это описание дано более обстоятельно и с прибавлением чертежа. Ниже дается перевод соответствующей части текста:

«Конец *A* стеклянной трубки особой формы (см. рисунок на сл. стр.) присоединялся, посредством пробки с тремя отверстиями, к нижнему концу холодильника Либиха *R* и к аппарату, подающему углекислоту. В третье отверстие для введения цинкметила вставлялась трубка *h*, снабженная пробкой; после наполнения прибора углекислотой заостренный конец *B* заплавлялся на горелке, через трубку *h* вводился цинкметил и трубка *t* соединялась с холодильником Либиха. К другому концу холодильника присоединялась реторта с хлористым ацетилом. Согнутая часть трубки погружалась в ледяную воду; через рубашку холодильника пропускался ток холодной воды, и затем из реторты медленно перегонялся хлористый ацетил, который конденсировался при соприкосновении с цинкметилом; при этом старались избегнуть слишком бурной реакции.

Смешав таким образом оба вещества, заплавляли на горелке суженную часть трубки *D* и оставляли прибор на два-три дня в таком положении, чтобы уровень жидкой смеси соответствовал линии *EF* После окончания кристаллизации, осторожно наклоняя прибор, собирали маточный раствор в части трубки, противоположной той, которая содержала кристаллы, затем, охлаждая верхний конец и нагревая нижний на водяной бане, обмывали кристаллы небольшим количеством цинкметила Повторив несколько раз эту операцию, давали жидкости стечь с кристаллической массы, и, надломив конец *B*, соединяли его с источником углекислоты, а открыв конец *D*, сливали цинкметил Ток углекислоты пропускался через прибор сначала при обыкновенной температуре, а затем при постепенном нагревании на водяной бане части трубки, содержащей кристаллы Этим способом удалось получить их в достаточно чистом состоянии»



[7] (к стр 123) Бутлеров А. М, Z f. Ch., *1864*, 402, Bull Soc chim, 1864, (N S.), *2*, 116

[8] (к стр 124) Франкланд (Bull Soc chim., *1863*, 70), действуя на этиловый эфир щавелевой кислоты цинкэтилом, получил 3-этил-3-оксибутановую кислоту («изолейциновую»), но формулы, которые вошли в уравнение ее образования, противоречили теории химического строения. Бутлеров (Z f. Ch, *1864*, 406) показал, какой вид должны иметь эти формулы После этого Франкланд в совместной с Дуппа статье пишет формулы и уравнение этой реакции по Бутлерову, но имя русского ученого не упоминает (Ann, 1865, *135*, 36) Бутлеров указал (Z f Ch, 1865, [N F], *1*, 633), что Франкланд и Дуппа, приняв его взгляды, не имели права опустить его имя «Я едва ли подчеркнул бы это обстоятельство и коснулся данного вопроса о приоритете, если бы не был твердо убежден, что учение о химическом строении может оказать в настоящее время услуги науке». Франкланд и Дуппа (Z f Ch, 1866, [N F], *2*, 120) не смогли ничего возразить по существу замечания Бутлерова.

[9] См прим 12 к работе 8

[10] (к стр 125) Бутлеров А. М., Z. f Ch, *1863*, 493.

[11] (к стр. 126). Т е. продукт замещения в «третичном псевдобутиль-

ном алкоголе» гидроксила на хлор. Аналогичным путем образуются названия продуктов замещения гидроксила на бром, иод, циан, водород — бромюры, иодюры, цианюры, гидрюры и т. п.

[12] (к стр. 127). Хлорангидриды кислот. Ср. пред. прим.

[13] (к стр. 129). См. поправку на стр. 136—137.

[14] (к стр. 130). Kolbe H., Ann., 1860, *113*, 306.

[15] (к стр. 130). T. e. Z. f. Ch., см. настоящий сборник, стр. 103 и сл.

[16] (к стр. 130). Полигенные атомы—то же, что и полиатомные. Термин введен Эрленмейером (Z. f. Ch., *1863*, 66).

Предположение о различии эквивалентов полигенных атомов выдвинул также Эрленмейер, приписывая одинаковым в весовом отношении эквивалентам атома (число которых, по его мнению, постоянно и равно максимальной атомности, проявляемой элементом) различную «относительную величину сродства». Эта точка зрения пояснялась следующим образом: «... 4 водородных соединения, которые существуют в болотном газе



могут проявлять подобное же (меньшее по степени) различие, как и четыре водородных соединения



...Согласно всему нашему опыту, мы можем довольно определенно сказать, что такого рода различие (эквивалентов углеродного атома.— *Ред.*) по силе притяжения имеется с самого начала» (Z. f. Ch., *1864*, 7). Против этой гипотезы Эрленмейера и направлена остальная часть статьи Бутлерова.

[17] (к стр. 131). Кольбе писал (Ann., 1857, *101*, 264): «Различные свойства угольной кислоты, особенно же ее отношение к окиси углерода и хлорокиси углерода, позволяют легко признать, что она имеет два атома кислорода, которые уже находятся в низшей ступени окисления, в окиси углерода C_2O_2, связанными прочнее, чем два других». В соответствии с этим Кольбе иногда писал формулу угольной кислоты не только C_2O_4, но также $[C_2O_2]O_2$, подчеркивая тем самым отличие связанных прочнее внутрирадикальных «атомов» кислорода (заключенных в скобки) от внерадикальных, связанных слабее (Lehrb., I, S. 570).

[18] (к стр. 131). Марковников (см. прим. 12 к прилож.) в этой статье называет истинно изомерными веществами те, которые «содержат одно и

то же число углеродных атомов, непосредственно связанных друг с другом». См. также настоящий сборник, стр. 486.

[19] (к стр. 131). Friedel Ch., C. r., 1862, *55*, 53.

[20] Настоящий сборник, стр. 98 и прим. 19 к работе 8.

[21] (к стр. 131). Здесь Бутлеров ссылается на том Z. f. Ch. за 1864 г., «прим. 2», но страницу не указывает. Соответствующего примечания в этом томе журнала, однако, нет.

[22] (к стр. 132). О существовании трех соединений формулы $C_2H_4Br_2$ можно было заключить на основании работ Вюрца и Каванту, а трех $C_2H_3Cl_3$— на основании работ Реньо и Гюбнера (см. «Введение», § 121).

[23] См. прим. 20 к работе 8.

[24] (к стр. 132). Об этих опытах Эрленмейер писал на основании частных сведений. Сам Грисс никогда ни о чем подобном не сообщал.

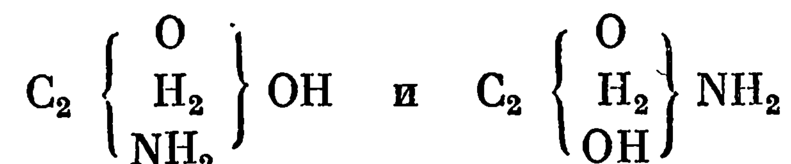
[25] (к стр. 132). Бутлеров имеет в виду следующие слова Эрленмейера: «...кажется, что различие в сродстве (эквивалентов углеродного атома.— *Ред.*) более или менее значительно изменяется уже с вступлением другого элемента на место водорода». Это поясняется таким примером: если в метане два водородных атома будут замещены кислородом, то сродство остальных двух «эквивалентов» углеродного атома к водороду упадет до минимума. Однако вместе с этим Эрленмейер признавал изначальное различие «эквивалентов». См. прим. 16.

[26] Настоящий сборник, стр. 110.

[27] (к стр. 134). Эрленмейер (Z. f. Ch., *1864*, 17) объяснял различное поведение гидроксильного водорода в кислоте и спирте тем, что «эквиваленты кислорода в НΘ сами обладают различной величиной сродства к одному и тому же углеродному эквиваленту». При окислении алкоголей в кислоты происходит, по Эрленмейеру, «превращение радикала НΘ в изомерный радикал. Если в алкоголе радикал был из КНΘ, то при переходе в кислоту он превращается в радикал, существующий в хлорноватистой кислоте ClНΘ». Далее Бутлеров и дает убедительное доказательство несостоятельности точки зрения Эрленмейера.

[28] Настоящий сборник, стр. 100.

[29] (к стр. 134). Формулы Бутлерова для гликоколя и амида гликолевой кислоты см. настоящий сборник, стр. 99. Формулы Эрленмейера (Z. f. Ch., *1862*, 221) для этих веществ, соответственно:



$$C_2\left\{\begin{matrix}O\\H_2\\NH_2\end{matrix}\right\}OH \quad \text{и} \quad C_2\left\{\begin{matrix}O\\H_2\\OH\end{matrix}\right\}NH_2$$

[30] (к стр. 135). В письме к Бутлерову от 9 июля 1864 г. Эрленмейер (Ленинград, Архив АН СССР, ф. 329, оп. 1, № 143) писал о своем согласии с полемическими высказываниями Бутлерова (и действительно, немецкий

химик после этого перестал защищать гипотезу различия единиц сродства или, что то же, эквивалентов); «... мне только менее понравилось,— добавляет Эрленмейер,— что Вы желаете подарить Кекуле и Вюрцу приоритет в объяснении изомерии гликоколя и амида гликолевой кислоты».

[31] (к стр. 135). Т. е. $CH_2Br.CHO$.

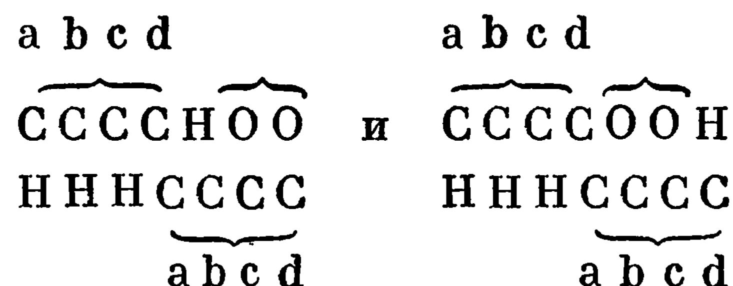
10

О систематическом применении принципа атомности для предсказания случаев изомерии и метамерии

[1] См. прим. 16 к работе 9.

[2] (к стр. 138). Термин Эрленмейера, который, однако, не дал ему ни разу ясного определения. Сначала (Z. f. Ch., *1862*, 221) он противопоставил формулы *относительной конституции* — типическим. Своими формулами Эрленмейер хотел выразить «топографические аналогии производных с материнским веществом». Если, например, принять для уксусной кислоты формулу $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H_2 \\ H \end{matrix}\right\}OH$, то, замещая водород хлором, будет получено вещество, которому должна отвечать формула $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}OH$; при действии на это вещество едким кали образуется $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H_2 \\ OH \end{matrix}\right\}OH$. «Этим мы выражаем только то, что кислород вступил на место хлора» (там же, 220). Так как эти формулы не выражали химическую связь атомов (химическое строение), то они приводили Эрленмейера к ошибочным заключениям. Например, он считал, что в щавелевой кислоте $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ O \\ OH \end{matrix}\right\}OH$ «атомы водорода не обладают одинаковой способностью к замещению на металлы». Основное преимущество формул относительной конституции, по Эрленмейеру, составляет то, что ими можно выразить изомерию. Гликоколь $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H \\ NH_2 \end{matrix}\right\}OH$ будет генетически связан с хлоруксусной кислотой, а амид гликолевой кислоты $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H \\ OH \end{matrix}\right\}NH_2$ с ее изомером $C_2\left\{\begin{matrix} O \\ H \\ OH \end{matrix}\right\}Cl$—хлорангидридом гликолевой кислоты (ср. с формулами Бутлерова, настоящий сборник,

стр. 100). Когда Эрленмейер примкнул к идеям теории химического строения, он стал отражать в формулах и связи атомов друг с другом, но, принимая гипотезу различия эквивалентов, он старался выразить и это формулами «относительной конституции». Изомерия между окисью этилена и ацетальдегидом показывалась (Z. f. Ch., *1864*, 9) следующим образом:



где буквами a, b, c, d отмечены различные эквиваленты углеродного атома. На этот раз Эрленмейер противопоставляет относительную конституцию *истинной* (т. е. пространственному расположению атомов). Когда Эрленмейер оставил под влиянием критики Бутлерова (см. настоящий сборник, стр. 130 и сл. и прим. 30 к работе 9) гипотезу о различии эквивалентов, выражения «относительная конституция» и «химическое строение» стали по сути дела синонимами. Однако затем совершенно неосновательно Эрленмейер (Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig u. Heidelberg, 1867, Bd. I, Lief. I, S. 65, прим.) стал доказывать предпочтительность первого выражения, так как, говоря о «строении» («структуре»), якобы следует предполагать несколько более близкое знакомство с формою атомов и их положением в пространстве. Эрленмейер здесь вкладывает в это слово, хотя и ссылается на Бутлерова, прямо противоположный смысл, чем Бутлеров (см. настоящий сборник, стр. 71—72, 85).

[3] См. прим. 3 к работе 9.

[4] Настоящий сборник, стр. 113.

[5] См. прим. 27 к работе 1.

[6] (к стр. 139). Начиная с этой статьи, Бутлеров уже переходит к неперечеркнутым знакам для C=12, O = 16 и т. д., тогда как в предыдущих статьях он писал Ꞓ = 12, Ꝋ = 16, Ꞩ = 32 и т. д. (см. прим. 5 к работе 4). Переход на неперечеркнутые знаки свидетельствует о том, что удельный вес работ противников теории химического строения, продолжавших придерживаться эквивалентных весов (Кольбе, Бертло и немногих других), становился все незначительнее, и не приходилось уже опасаться, что читатели примут в формулах Бутлерова или других химиков его направления C (= 12) за C (= 6) или O (= 16) за O (= 8).

[7] (к стр. 140). Однако при этом Бутлеров руководствуется «законом четности» (см. прим. 12 к работе 1); поэтому исключаются такие молекулы, как $\left.\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ или $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.$, в которых имеется нечетное число атомов водорода.

[8] (к стр. 143). В оригинале ошибочно $\begin{cases} CH(HO) \\ C(HO) \end{cases}$.

[9] (к стр. 143). См. прим. к табл. VII.

[10] (к стр. 144). Этот ряд можно бы продолжить, не нарушая правила, что отношение кислорода к углероду не должно превышать 2 : 1,— $\begin{cases} C(HO)_3 \\ C(HO) \end{cases}$. Однако в этом случае, как и в некоторых подобных дальше, Бутлеров не делает этого, повидимому, из тех соображений, по которым он не поместил в таблице III формулу $\begin{cases} C(HO)_2 \\ C(HO)_2 \end{cases}$ (см. табл. III, прим. 2).

[11] (к стр. 146). По опытам Ребуля (Ann., 1862, *124*, 270) ацетилен, полученный из «бромистого соединения обромленного этилена» $C_4H_3Br.Br_2$, (где C = 6), при добавлении последнего по каплям к кипящему раствору едкого кали, может присоединять 4 атома брома, тогда как по данным Бертло (Ann., 1862, *124*, 272) ацетилен, полученный из эфира, мог давать при тех же условиях лишь $C_4H_2Br_2$ (C = 6).

[12] (к стр. 146). Сначала Кекуле получил монуброммалеиновую кислоту (Ann., 1861, Suppl., *1*, 368), затем изоброммалеиновую (Ann., 1862, Suppl., *2*, 91) и, наконец, мета- и параброммалеиновые кислоты (Ann., 1864, *130*, 1). Судя по точкам плавления, приводимым Кекуле, мета- и моноброммалеиновые кислоты являлись загрязненной в большей или меньшей степени броммалеиновой кислотой, а изо- и параброммалеиновые — бромфумаровой. Ошибочные заключения о существовании четырех изомеров Кекуле получил только потому, что не старался сравнить между собой полученные им «изомеры» и не ставил перед собой вопроса об их химическом строении, несмотря на то, что уже с 1864 г. (в этой же самой статье) стремился создать впечатление, что теория химического строения есть, в сущности говоря, то же, что уже давно было высказано им (см. также Lehrb., II, S. 244 ff., Ber., 1890, *23*, 1302). Если бы Кекуле рассмотрел возможное химическое строение броммалеиновых кислот, подобно тому как это делает ниже Бутлеров, то, даже и не имея правильного представления об изомерии малеиновой и фумаровой кислот и допуская ошибочно существование двух изомерных ацетиленов, он был бы побужден к дальнейшим опытам, для того чтобы выяснить расхождение между теорией и достигнутыми результатами.

[13] См. прим. 16 к работе 10.

[14] (к стр. 148). Названия, соответствующие формулам, выведенным Бутлеровым для теоретически-возможных соединений состава $C_2H_2O_0$—$C_2H_6O_4$, лишь в небольшой степени могли опираться на существовавшую в то время номенклатуру. Тем более интересна попытка создателя структурной теории дать названия для большого числа соединений,

исходя преимущественно из их химического строения. Эти названия образуют определенную номенклатурную систему, однако не всегда строго выдержанную в духе тех требований, которые предъявляются к научной терминологии: например, приставка *окси-* и окончание *-оксид* употребляются в нескольких значениях, наоборот, простые эфиры имеют три различных варианта наименований и т. д. Но основная цель Бутлерова была все же не выработка новой номенклатуры: он хотел показать путь к «систематическому применению принципов атомности и химического строения для предсказания изомерных и метамерных соединений» и *попутно* возможность их рационального наименования.

Таким образом номенклатурная система Бутлерова, примененная в этой статье, имеет *историческое* значение, и поэтому в переводе сохранена максимальная близость к оригиналу.

[15] (к стр. 149). См. прим. 17 к работе 6 и прим. 25 к прилож. Уже существовавшие понятия об изомерии и метамерии Бутлеров пытался наполнить новым содержанием, истолковывая их с точки зрения теории химического строения. Но данное им первоначально определение с развитием знаний о строении органических соединений пришлось вскоре изменить, и в немецком переводе «Введения» он принял уже определение, предложенное Марковниковым (см. настоящий сборник, стр. 486). Однако дальнейшее развитие теории химического строения показало, что сохранение двух часто смешиваемых понятий совершенно излишне, и понятие о метамерии, как более узкое, постепенно отмерло.

[16] (к стр. 150). К вопросу о строении этилена Бутлеров возвращался неоднократно (см., например, настоящий сборник, стр. 103—104, 220 и сл.

[17] (к стр. 152). В оригинале ошибочно $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O_2 \end{matrix}$

[18] (к стр. 155). «Метиленкарбонат» должен быть отнесен, конечно, по своему эмпирическому составу $C_2H_2O_3$ в следующую группу.

[19] (к стр. 155). В оригинале ошибочно $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right\} O$ — «метиленуглеродоксид», что совпадает с № 8 группы 12.

[20] (к стр. 158). В оригинале ошибочно «оксид углеродгликола и углерода».

[21] См. настоящий сборник, стр. 132.

[22] См. настоящий сборник, стр. 128 — 129.

[23] (к стр. 161). Бутлерову еще не были известны опыты Шорлеммера, опубликованные в том же году. См. прим. 19 к работе 8.

[24] (к стр. 161). Кольбе (Ann., 1863, *127*, 159) следующим образом доказывал существование изомерных гликолевых кислот: «Из этого метила

(в уксусной кислоте.— *Ред*) может двояким образом произойти оксисоединение $C_2H_3O_2$ (т. е. CH_3O.— *Ред.*), содержащее на два атома кислорода (O = 8) больше, а именно: во-первых, так, что оксил (*гидр*оксил.— *Ред.*) входит вместо одного из трех водородных атомов метила. . во-вторых, так, что метил, как таковой, замещает водород оксила, образуя метилоксил, гомологичный оксилу...». Первое соединение Кольбе назвал оксиметилом, а второе — метоксилом, отсюда оксиметил- и метоксил-угольные кислоты. Эти беспочвенные спекуляции Кольбе подверг критике Марковников, на статью которого Бутлеров и ссылается.

11

О третичных алкоголях

[1] (к стр. 163). Статья эта, датированная 9 июля 1865 г. (том Уч. зап Каз ун за 1864 г. вышел в 1865 г.), была напечатана еще на французском языке (Bull. Soc. chim., 1866, [N. S.], *5*, 17) с некоторыми дополнениями, наиболее существенные из которых приводятся в примечаниях. В результате сличения с французским текстом исправлены также опечатки в цифровом материале.

[2] Настоящий сборник, стр. 119.

[3] (к стр. 164). K o l b e H., Ann , 1864, *132*, 103, прим.

[4] (к стр. 164). Т. е. «поведения». Слово «содержание» в этом значении звучит в наше время архаизмом

[5] (к стр. 164). F r e u n d, Ann , 1861, *118*, 11

[6] Настоящий сборник, стр. 120.

[7] Настоящий сборник, стр. 123

[8] Настоящий сборник, стр. 127 и сл

[9] См. прим 27 к работе 1.

[10] (к стр. 172). Бутлеров, очевидно, имеет в виду высказывание Кекуле о существовании трех пропиловых спиртов (см прим 27 к работе 12).

[11] (к стр. 172). Бутлеров имеет в виду работу своего ученика А. Н. Попова «По поводу сродства углеродного пая» (Уч зап. Каз ун. [отд. физ.-мат и мед наук], *1864*, вып. 1, 149). Под названием «Об измерении кетонов» она была также напечатана в Z f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 577. Исследуя свойства метиламилкетона, полученного, в одном случае, действием хлористого капроила на цинкметил, а во втором, действием хлористого ацетила на цинкамил, Попов показал тождественность обоих кетонов как по физическим свойствам, так и в отношении окисления хромовой смесью (в обоих случаях получались главным образом валериановая и уксусная кислоты) Эта работа Попова была первой из целой серии его исследований, посвященных окислению кетонов и других органических веществ, в результате которых он установил ряд правил, помогших определению

химического строения органических соединений. Из них наиболее известно «правило Попова» (при окислении кетонов хромовой смесью расщепление происходит по месту связи карбонила и *большего* углеводородного радикала), которое было в сущности сформулировано впервые в статье Бутлерова и Осокина (см. настоящий сборник, стр. 219). Это правило впоследствии подверглось существенному уточнению со стороны Вагнера (ЖРХО, 1884, *16*, 645), указавшего, что оно относится чаще всего лишь к главному продукту реакции.

[12] Настоящий сборник, стр. 132, прим. 2.

[13] (к стр. 173). В этой статье Кольбе сопоставляет температуры кипения анилина (182°), метиланилина (192°) и этиланилина (204°) и приходит к выводу, что с добавлением в соединение «гомологизирующего углеводорода» C_2H_2 (C = 6) температура кипения поднимается приблизительно на 10° Он видит подтверждение этому факту и в том, что разница в температуре кипения этилового спирта (78°) и диметилкарбинола (87°) тоже близка к 10°. Несостоятельность расчета Кольбе и показывает Бутлеров. Если рассчитать по формуле Кольбе температуру кипения триметилкарбинола, то она оказалась бы равной 95°.

[14] Настоящий сборник, стр. 21.

[15] См. прим. 17 к работе 9.

[16] (к стр. 174). В статье на французском языке Бутлеров ссылается в этом месте на реферат в Z. f. Ch., 1865, [N. F.), *1*, 249. Оригинальная статья помещена в Trans. Soc. Edinb., 1861—1864, *23*, 707 и в J. Ch. Soc., 1865, *18*, 230.

[17] Настоящий сборник, стр. 75.

[18] Настоящий сборник, стр. 98.

[19] (к стр. 174). Настоящий сборник, стр. 159. Вместо второй части последней фразы, начиная со слова «отрицает», в Bull. Soc. chim. имеются следующие абзацы:

«Крум-Браун думает, что для каждого члена ряда насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} возможна только одна формула химического строения (графическая формула).

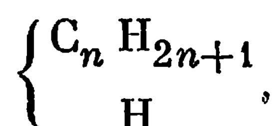
Шорлеммер (Z. f. Ch., 1865, [N. F.], *1*, 249) разделяет мысли Крум-Брауна и, кажется, не считает возможным случаи изомерии для углеводородов C_nH_{2n+2} и для первичных одноатомных алкоголей или, как он их называет, *нормальных* алкоголей.

Мне едва ли нужно повторять, что принцип химического строения заставляет предвидеть, как я, полагаю, показал в другом месте (Z. f. Ch., *1864*, 529), два возможных изомера для формулы C_4H_{10} и значительно больше для его высших гомологов. В самом деле, нет ничего более естественного, как принять, что хлорюры третичного и нормального бутилов, обменивая свой хлор на водород, дадут два не идентичных углеводорода.

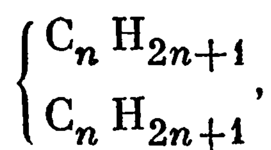
В то же время трудно отрицать возможность существования двух первичных бутильных алкоголей, после того как было доказано существование изобутириновой кислоты (Z. f. Ch., 1865, [N. F.], *1*, 107)». Последняя ссылка относится к работе Марковникова, в которой впервые было доказано существование изомеров среди одноосновных жирных кислот.

[20] (к стр. 175). Далее в Bull. Soc. chim. следует:

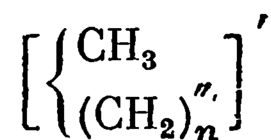
«Крайне интересные результаты, которые получил Шорлеммер, изучая углеводороды C_nH_{2n+2}, ни в чем не ослабляют принцип химического строения. Наоборот, эти результаты находятся в полном согласии со следствиями, вытекающими из этого принципа. Руководствуясь им, мы находим, что случаи изомерии для этих углеводородов возможны, начиная с C_4H_{10}, четвертого члена ряда. Мы находим также, что все гидрюры алкогольных радикалов



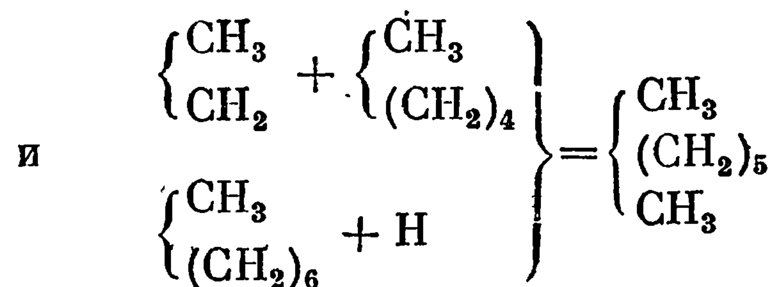
так называемые свободные радикалы и смешанные радикалы



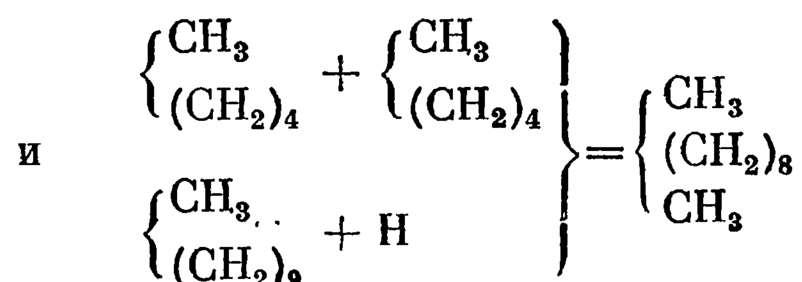
имея один и тот же состав, должны быть идентичны, если только они образованы из *нормальных* алкогольных радикалов



Следовательно, например, этиламил и гидрюр гептила должны обладать одним и тем же химическим строением. Действительно:

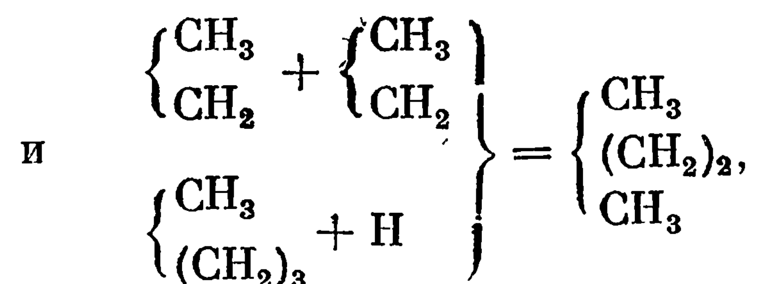


Также амил (т. е. диамил.— *Ред.*) и гидрюр децила должны быть идентичны:

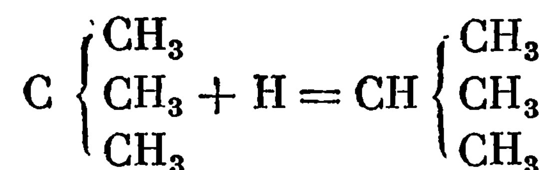


Это и нашел Шорлеммер.

Этил (т. е. диэтил.—*Ред.*) и гидрюр нормального бутила тоже тождественны:



но это не говорит за то, что данные углеводороды и гидрюр третичного бутила не будут различны. В самом деле, последнее соединение:



Итак, результаты, полученные Шорлеммером, доказывают, что среди углеводородов имеются идентичные вещества, которые до сих пор считались изомерными; но если заключить на основании этих результатов, что изомерные насыщенные углеводороды не существуют, так, как это сделал Шорлеммер, то это значило бы зайти чересчур далеко».

[21] (к стр. 176). Это первое указание на существование непредельного углеводорода с разветвленной цепью (изобутилена). Через полтора года Бутлеров получил изобутилен и подробно его исследовал (настоящий сборник, стр. 194 и сл.).

[22] (к стр. 176). Т. е. легко летучей.

[23] (к стр. 177). $C_{2^1/_2}H_4$— среднее арифметическое из C_2H_3 (в уксусной кислоте) и C_3H_5 (в пропионовой).

12

О производных тримэфилкарбинола и т. д.

[1] (к стр. 180). Кроме «Ученых записок», эта статья была напечатана также и в Ann., 1867, *144*, 1 (разночтения незначительны).

[2] (к стр. 180). «Герметически закупоренный сосуд, в коем кипятят жидкости под высоким давлением воздуха и паров; в крыше сделан предохранительный клапан» (Энц. Словарь Березина, СПб., 1874). В наше время это слово вышло из употребления.

[3] (к стр. 181). Асбестовая.

[4] Настоящий сборник, стр. 167.

[5] (к стр. 183). Т. е. иодистый третичный бутил («иодюр» или «иодангидрид» третичного бутилового спирта).

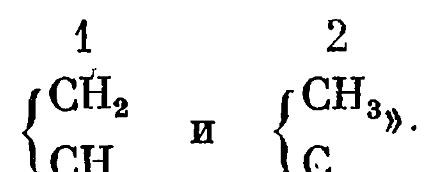
[6] Настоящий сборник, стр. 159.

[7] См. прим. 19 к работе 11.

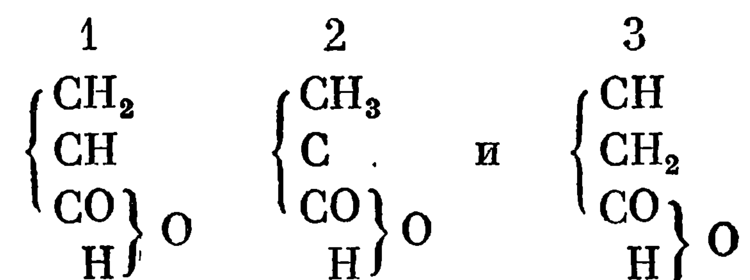
[8] (к стр. 187). Buff H. L., Grundlehren der theoretischen Chemie, Erlangen, 1866.

[9] (к стр. 187). Buff H. L., Ann., 1856, *100*, 219.

[10] (к стр. 187). Бутлеров имеет в виду свою заметку «К вопросу об изомерии акриловых кислот», в которой он писал, что в формуле акриловой кислоты $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ «для группы C_2H_3 *теоретически*-возможны два случая химического строения:



Поэтому для акриловой кислоты он принимал три *теоретически*-возможных случая химического строения:



(см. также настоящий сборник, стр. 155, прим.). Конечно, эти предположения Бутлерова были ошибочны, но он сам подчеркивает, что они носят только *теоретический* характер и, следовательно, должны еще быть подвергнуты экспериментальной проверке. Правильные взгляды на природу непредельных соединений в то время еще только вырабатывались. Впоследствии сам Бутлеров дал убедительное доказательство существования двойной связи (см. настоящий сборник, стр. 231), отвергнув допускавшиеся им ранее свободные единицы сродства.

Лотар Мейер, обозначая свободные единицы сродства точками, дал следующие формулы для «изомеров» состава C_2H_3Cl:



[11] Настоящий сборник, стр. 128—129.

[12] (к стр. 187). Здесь Бутлеров ссылается на свою заметку «Об охлоренных мефильных эфирах» (на русском языке — в Уч. зап. Каз. ун., *18.4*, вып. 1, 146). Там Бутлеров писал: «Уже давно я выразил мнение, что при действии цинкрадикалов на охлоренные мэфильные эфиры и

вообще при таких двойных разложениях, где эквиваленты угля, бывшие соединенными с выделяющимися во время разложения паями, должны вступать во взаимнодействие,— произойдут настоящие усложнения, т. е. получатся частицы с бо́льшим количеством непосредственно соединенных между собою паев угля (Z. f. Ch., *1862*, 297 и *1863*, 485). Факты, оправдывающие это мнение, ныне многочисленны и к числу их принадлежат некоторые из открытых Либеном и Бауэром».

[13] (к стр 187). «О химическом строении веществ» (настоящий сборник, стр. 68), в Jahresber ,— реферат.

[14] (к стр. 190) Пробирка (иногда градуированная)

[15] (к стр. 191) Вторичный амиловый спирт.

[16] (к стр. 191). Поведения при реакции.

[17] (к стр 192). «Мелкие заметки. А) Действие воды на хлорангидриды алкоголей» (Уч. зап Каз ун , 1867, *3*, прил ,54) Бутлеров сообщает здесь, что при нагревании с водой не только хлористый третичный бутил, но и хлористые этил и амил дают соответствующие алкоголи.

[18] (к стр 192). Колба с боковым отверстием, закрываемым пробкой.

[19] (к стр 194). Бутлеров писал в «Введении» (§ 289): «Иодистый третичный псейдобутил с цинком и водою развивает постепенно уже при обыкновенной температуре — и даже в холоде — сильную реакцию. При этом отделяется газ, состоящий из C_4H_8 и $C_4H_{10}=CH(CH_3)_3$, предельного углеводорода, изомерного с нормальным $C_4H_{10}=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$».

[20] См настоящий сборник, стр. 176.

[21] (к стр. 194) Faraday M , Phil. Trans., *1825*, 440.

[22] (к стр 194) De Luynes, Ann , 1864, *129*, 200 и 1864, *132*, 198, 275. Судя по температуре кипения (+3°), этот бутилен представляет собой бутен-2 (симм. диметилэтилен).

[23] (к стр 195) Kolbe H., Ann., 1849, *69*, 269 Как показал Бутлеров (ЖРХО, 1870, *2*, 11), этот бутилен тождествен с изобутиленом.

[24] (к стр 200) Вместо «натуру продуктов» в Ann — «вероятный ход превращения».

[25] (к стр 203). Валериановым альдегидом.

[26] (к стр 207) Вюрц делал различие между собственно алкоголями и гидратами двухатомных углеводородных радикалов (« . енгидратами» — по выражению Бутлерова) «В амиловом алкоголе $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ одиннадцать атомов водорода находятся в прямом отношении с углеродом Можно предположить, что в амиленгидрате $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})''H]'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ одиннадцатый водородный атом удерживается менее прочно, чем соответствующие атомы груп-

пы амила C^5H^{11} и дело обстоит так, как будто бы одиннадцатый атом водорода находится в отношении с группой амилена, всей в целом» (Wurtz A., Leçons de philosophie chimique, Paris, 1864, p. 147, прим.). Кекуле (см. библ. сноску в тексте) полностью разделял взгляды Вюрца. Бутлеров никогда не соглашался с такой точкой зрения, хотя и говорил иногда «гидрат» там, где речь шла о вторичном спирте. Свое отрицательное отношение к теории «...енгидратов» он в этой статье высказал совершенно недвусмысленно.

[27] (к стр. 207). Кекуле (см. библ. сноску в тексте) различал пропиловый алкоголь (нормальный), «метилоэтиловый» и «ацетоновый». Существование этих трех алкоголей Кекуле считает «понятным с точки зрения теории атомности». Кроме того, он отмечает, что эти *три* алкоголя надо еще отличать от «псевдопропилалкоголей» Вюрца (см. пред. прим.). Показательно, что Кекуле мог прийти к таким выводам, грубо противоречащим теории химического строения, в 1865 г. и повторить их в 1866 г. (Ann., 1866, *137*, 129).

[28] (к стр. 207). См. настоящий сборник, стр. 128—129. Бутлеров рассматривал изомерию спиртов, отправляясь от теории химического строения, тогда как у Кольбе были другие исходные положения (см. прим. 27 к работе **1**).

[29] (к стр. 207). В Ann. добавлено здесь: «углеводородов C_nH_{2n}».

13

Об иодгидрине этилгликола и о новом способе синтетического образования алкоголей

[1] (к стр. 208). Опубликована также на немецком языке в Ann., 1867, *144*, 42—45. Содержание совпадает с русским текстом.

[2] (к стр. 208). Действием хлорноватистой кислоты на этилен.

[3] (к стр. 210). См. следующую статью.

14

О синтетическом способе получения алкоголей и химическом строении этилена

[1] (к стр. 211). Это важное положение теории химического строения часто считалось как бы само собой разумеющимся (см. настоящий сборник, стр. 74). В этой работе Бутлеров сталкивается с перегруппировкой,

осложняющей предполагаемое течение реакции, но, опираясь на теорию химического строения, он точно устанавливает фазу, во время которой происходит эта перегруппировка.

[2] (к стр. 212). См. пред. работу.

[3] См. настоящий сборник, стр. 203—204.

[4] (к стр. 219). Это и есть известное «правило Попова». См. прим. 11 к работе 11.

[5] См. настоящий сборник, стр. 561.

[6] (к стр. 221). Carius L., Ann., 1864, *131*, 172.

[7] (к стр. 222). Получено по реакции $HO.CH_2.CH_2.OH + HCl \rightarrow$ $\rightarrow Cl.CH_2.CH_2.OH + H_2O$.

[8] (к стр. 223). Действуя на пропилен, в одном случае, иодистоводородной кислотой, а затем влажной окисью серебра, а в другом — хлорноватистой кислотой, а на получившийся хлоргидрин — амальгамой натрия, Бутлеров получил в обоих случаях лишь вторичный пропиловый спирт. Поскольку в то время еще не было ясного представления о химическом строении пропилена и, кроме того, факты присоединения к непредельным галоидоводородных и хлорноватистой кислот не были еще достаточно исследованы и обобщены (что сделал Марковников в следующем году в своей докторской диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», Казань, 1869), Бутлеров и пришел к ошибочному предположению, что нормальный пропиловый спирт вообще не может существовать (Ann., 1868, *145*, 271).

15

Об алкоголе из бутильного алкоголя брожения

[1] (к стр. 224). Марковников В. В., ЖРХО, 1869, *1*, 242.

[2] (к стр. 224). В своей докторской диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869) В. В. Марковников приходит к выводу, что отщепление воды от спирта (или галоидоводорода от галоидгидрина) протекает таким образом, что элементы воды (или галоидоводорода) отщепляются от *разных* и притом *соседних* атомов углерода. Это, естественно, приводит к установлению двойной связи между ними. Такое обобщение позволяет предвидеть строение непредельного углеводорода, получаемого из известного спирта или галоидгидрина.

[3] (к стр. 225). См. Д. И. Менделеев., Соч., изд. АН СССР, 1949, т. XV, стр. 296.

[4] (к стр. 226). См. статью «О химическом строении некоторых непредельных углеводородов» (настоящий сборник, стр. 231).

16

О приготовлении триметилкарбинола из бутильного алкоголя брожения

[1] (к стр. 228). В статье «О химическом строении некоторых непредельных углеводородов» (см. настоящий сборник, стр. 236) Бутлеров делает исправление и указывает, что в этот рецепт вкралась ошибка: вместо 1 части едкого кали в порошке следует брать $^1/_2$ части.

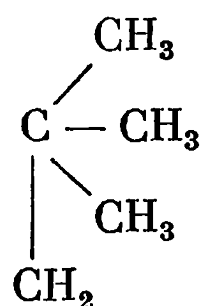
[2] (к стр. 230). Т. е. триметилуксусной. См. настоящий сборник, работы 20, 21 и 23.

17

О химическом строении некоторых непредельных углеводородов

[1] (к стр. 232). Четвертое из обсуждаемых Бутлеровым в этой статье предположений о химическом строении непредельных (в современном ему смысле) соединений стало одним из основных положений теории строения. Допущение замкнутых группировок, начиная лишь с шести атомов углерода, объясняется тем, что к 1870 г. все попытки получения циклов с меньшим числом углеродных атомов не увенчались успехом.

[2] (к стр. 235). Формула соединения с замкнутой группировкой углеродных атомов приведена в ЖРХО неправильно:



В настоящем сборнике формула исправлена по Mém. Acad., 1870, (7), *15*, № 7, p. 3.

[3] (к стр. 235). См. также Ученые записки Казанского университета, 1867, *3*, прил., стр. 28—53 и работу 13 в настоящем сборнике.

[4] (к стр. 240). Т. е. триметилметан — изобутан.

[5] (к стр. 240). Т. е. изопентан.

[6] (к стр. 240). Т. е. тетраметилметан — неопентан.

18

О триметилкарбиноле

[1] (к стр. 254). В этой работе приведены весьма точно определенные физические свойства триметилкарбинола, хорошо отвечающие современным константам для этого соединения.

19

Об окислении триметилкарбинола и третичных алкоголей вообще

[1] (к стр. 261). «О третичных алкоголях», см. настоящий сборник, стр. 163.

20

О триметилуксусной кислоте, новом изомере валериановой кислоты

[1] (к стр. 271). Эта работа является первой из трех, посвященных триметилуксусной кислоте, синтезом и изучением свойств которой Бутлеров занимался в течение ряда лет (см. настоящий сборник, стр. 279, 294).

[2] (к стр. 271). Т. е. легко летучий.

[3] (к стр. 272). Т. е. этил-третично-бутильный эфир.

[4] См. прим. 2 к работе 13.

[5] (к стр. 275). Т. е. тетраметилметана — неопентана

21

О получении триметилуксусной кислоты

[1] (к стр. 279). Линнеман (Ann., 1872, *162*, 15) предложил действовать влажной окисью серебра на иодистый изобутил для получения триметилкарбинола, отметив, что во время этого взаимодействия происходит перемещение иода к третичному углероду, благодаря чему сначала образуется иодистый трет. бутилиодид, а из него — триметилкарбинол. Бутлеров (ЖРХО, 1873, *5*, 247) повторил работу Линнемана и нашел, что при указанных последним условиях образуется смесь изобутилового спирта и триметилкарбинола и что, следовательно, предложенная им реакция не имеет препаративного значения.

[2] (к стр. 289). Т. е. в первом случае образование карбонильной группы связано с перемещением метила от одного углерода, соединенного с гидроксилом, к другому, а во втором — образование карбонильной группы связано с перемещением водорода.

22

О полимеризации углеводородов этиленного ряда и о превращении этилена в этильный алкоголь

[1] (к стр. 290). Настоящая статья, являющаяся предварительным сообщением, затрагиваст много вопросов, впоследствии не раз привлекавших к себе внимание химиков и послуживших предметом обширных исследований.

Отметим основные из этих вопросов. Бутлеров предполагал, что полимеризация простейших олефинов протекает с перемещением атомов водорода и образованием более сложных углеводородов с открытой цепью, имеющих состав C_nH_{2n} и содержащих двойную связь в молекуле. Такая точка зрения общепринята и в настоящее время, во всяком случае, для тех условий реакции полимеризации, которые применял Бутлеров, т. е. для сравнительно невысоких температур и атмосферного давления.

Наблюдение Бутлерова полностью подтвердилось относительно того, что легкость полимеризации олефинов зависит от их строения и что она растет в ряду: этилен — пропилен — изобутилен.

Предсказание Бутлерова о том, что получение этилового спирта из этилена через этилсерную кислоту со временем будет иметь практическое значение, также оправдалось: так называемая «непрямая гидратация» этилена и пропилена в настоящее время получила промышленное оформление.

Полимеризующее влияние трехфтористого бора на олефины послужило предметом многих исследований, которые показали, что его можно использовать для синтеза полимеров состава C_nH_{2n} различного молекулярного веса и характера, представляющих интерес в качестве жидкого моторного топлива и синтетических смазочных масел.

[2] (к стр. 293). «Изотрибутилен» был изучен подробно Бутлеровым позже. См. настоящий сборник, стр. 381.

[3] (к стр. 293). Позже Бутлеров показал, что «изодибутилен» легко может быть получен из изобутилена. См. настоящий сборник, стр. 335.

23

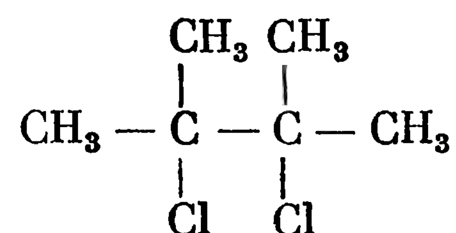
Свойства триметилуксусной кислоты и ее производные

[1] (к стр. 316). Строение аметеновой кислоты осталось невыясненным.

24

О химическом строении пинаколина

[1] (к стр. 318). Кондаков показал (J. pr. Ch., 1900, [2], *42*, 169), что из пинакона может быть получен дихлорид, обладающий строением



и по свойствам похожий на дихлорид Фриделя (Ber., 1873, *6*, 35).

[2] (к стр. 321). Строение пинакона как «четырехметилированного этиленгликола» было убедительно доказано учеником Бутлерова Д. П. Павловым, синтезировавшим его из тетраметилэтилена, через его дибромид и диацетат пинакона (ЖРХО, 1878, *10*, 286—292).

25

О пентаметилэтоле и его производных

[1] (к стр. 323). Как следует из дальнейшего, сходство с веществами класса терпенов имеет внешний характер и выражается в запахе, способности образовать кристаллические гидраты и галоидопроизводные и т. д.

26

О превращении некоторых углеводородов этиленного ряда в соответствующие алкоголи

[1] (к стр. 332). Ср. работу «О производных триметилкарбинола и т. д.» (настоящий сборник, стр. 198—199).

27

Об изодибутилене, одном из видоизменений октилена

[1] (к стр. 335). Мы сказали бы сейчас: «от низших членов гомологического ряда к высшим».

[2] (к стр. 335). Согласно приведенному Бутлеровым взгляду «генератором» для диметила является метан, в котором один атом водорода замещен метилом, а следовательно, диметил, в отличие от этана, относится к ряду метана. Аналогичное отношение принималось для диэтила и нормального бутана. Бутлеров подчеркивает, что такая точка зрения неправильна и долго не давала возможности установить тождество между диметилом и этаном, с одной стороны, и диэтилом и нормальным бутаном — с другой.

[3] (к стр. 348). Способность полимеров изобутилена деполимеризоваться при известных условиях наблюдалась впоследствии рядом исследователей. См., например, Лебедев С. В., Жизнь и труды, Л., ОНТИ, 1938, стр. 207.

[4] (к стр. 349). Речь идет о полученных Вреденом продуктах восстановления ароматических углеводородов при помощи HJ, обладавших составом C_nH_{2n} и содержавших, как это выяснилось позднее, замкнутые группировки из пяти и шести углеродных атомов, т. е. являвшиеся гомологами циклопентана и циклогексана.

[5] (к стр. 364). В дальнейшем были найдены условия образования смеси диизобутилена и триизобутилена из первичного изобутилового спирта

[6] (к стр. 364). Различные схемы образования диизобутилена и возможные изомерные углеводороды C_8H_{16}, образующиеся при этом, рассмотрены в статье А. Д. Петрова «А. М. Бутлеров и промышленность основного органического синтеза» (см. настоящий сборник, стр. 591).

[7] (к стр. 369) Таким образом, можно полагать, что образующийся в условиях окисления диизобутилена хромовой смесью третичный октиловый спирт находится в равновесии с соответствующим первичным, который и образует октиловую кислоту.

[8] (к стр. 372). Часто отмечается (см., например, Бэкер Д., Таутомерия, пер. с англ., М., ОНТИ, 1937, стр. 11), что в этом месте Бутлеров впервые с определенностью дал понятие о таутомерии. Однако необходимо отметить, что уже в работе «Об образовании мочевин», относящейся к 1862 г., мысли о таутомерии выражены им совершенно ясно (см. настоящий сборник, прим. 3 к работе 7).

[9] (к стр. 377). Т. е. изопропилэтилен.

28

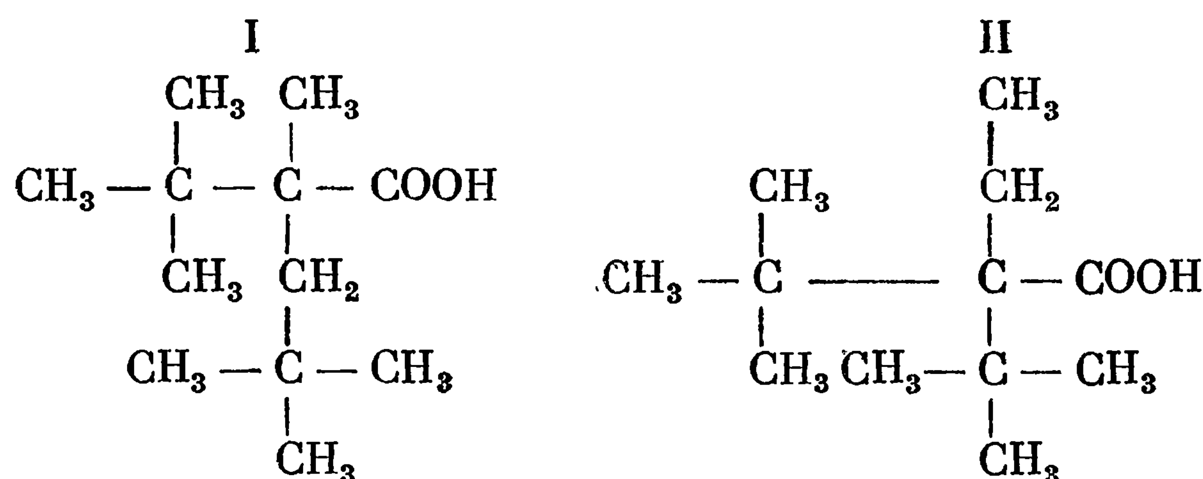
Об изотрибутилене

[1] (к стр. 395). Гидролиза.

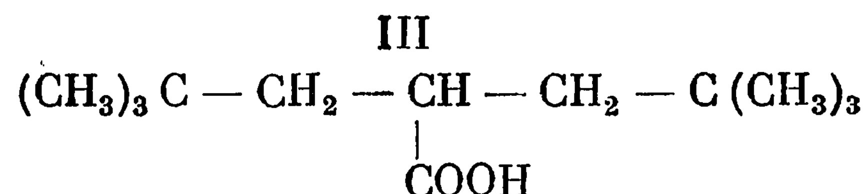
[2] (к стр. 406). Позже эта реакция была подробно описана Бутлеровым в статье «Окисление изодибутилена марганцовокалиевой солью» (ЖРХО, 1882, *14*, 199—208).

[3] (к стр. 407). Образование триметилуксусной кислоты при окислении тетраметилэтилена может быть как следствием превращения его в пинакон и далее — в пинаколин, так и следствием частичной изомеризации в третичнобутилэтилен.

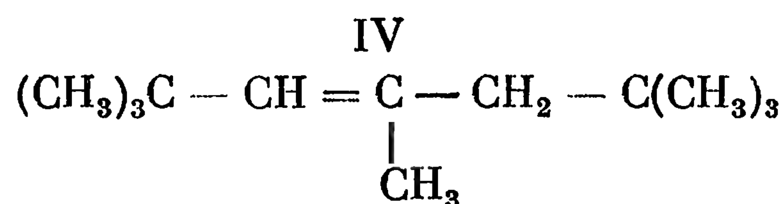
[4] (к стр. 408). После работы Бутлерова о триизобутилене окислением этого углеводорода никто не занимался вплоть до 1933 г., когда Конант и Уэланд (J. Am. Ch. Soc., 1933, *55*, 2499), окисляя его озоном, установили, что продуктами окисления являются две кислоты состава $C_{12}H_{24}O_2$, которым они приписали строение I и II:

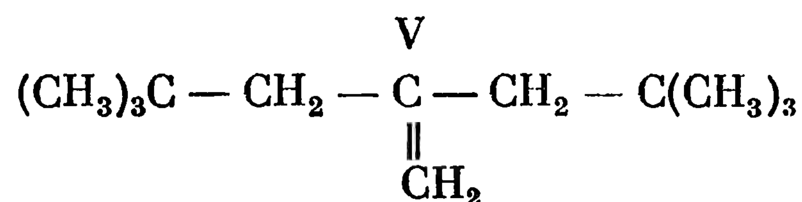


В дальнейшем Уитмор подтвердил в своих исследованиях (J. Am. Ch. Soc., 1941, *63*, 2035) наличие формы I, а вместо формы II доказал наличие динеопентилуксусной кислоты III:

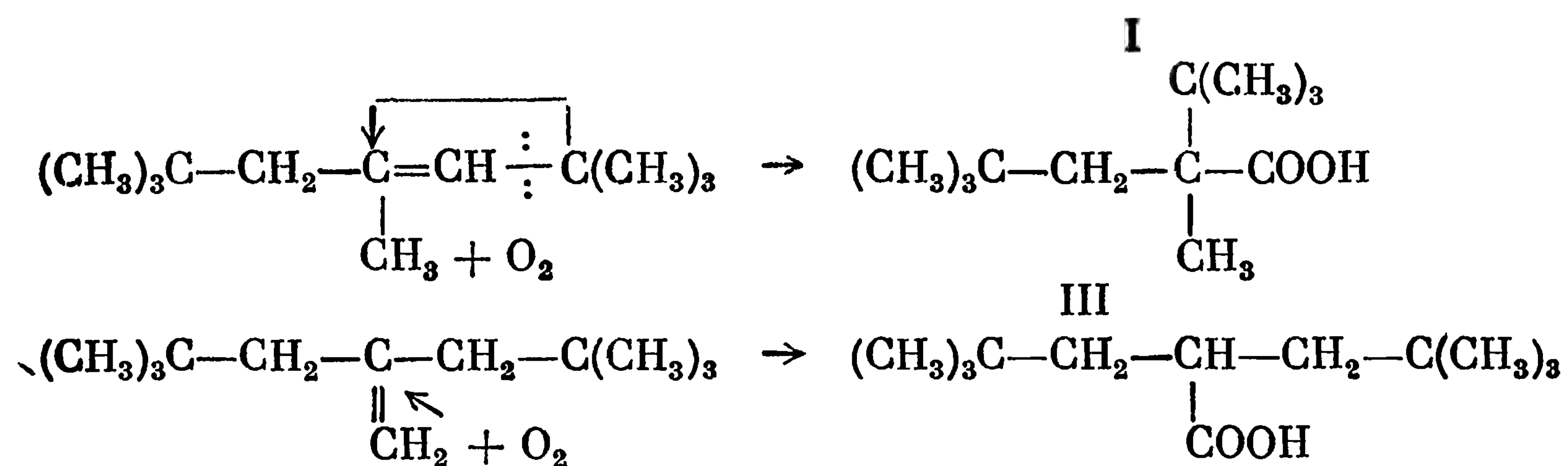


По Уитмору около 90% триизобутилена составляют углеводороды IV и V:

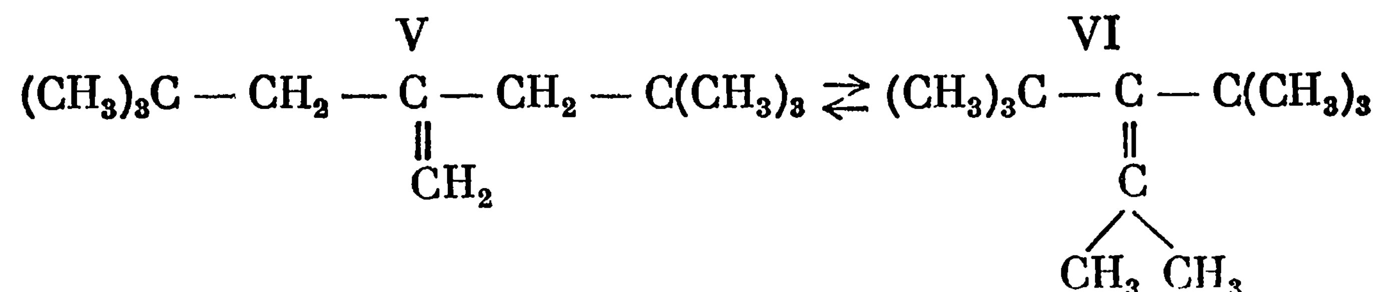




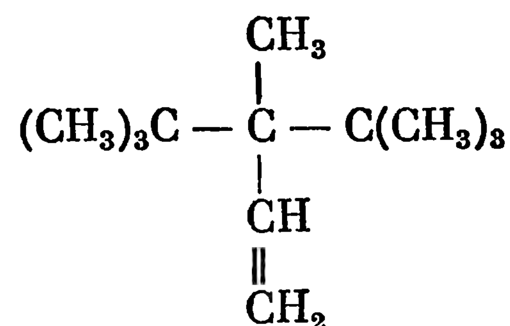
Окисление их связано с интрамолекулярным перемещением радикала или водорода, в результате чего, по мнению Уитмора, и образуются кислоты I и III:



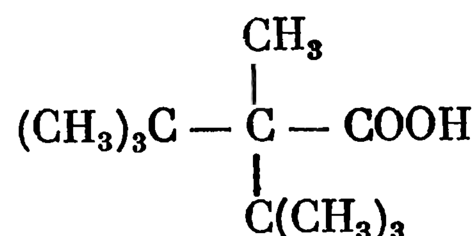
Следует, однако, отметить, что условия окисления у Уитмора (озон) и у Бутлерова (хромовая смесь) были резко различны. Нельзя отрицать и того обстоятельства, что в условиях окисления по Бутлерову форма V могла находиться в состоянии равновесия с формой VI, предложенной Бутлеровым:



а эта последняя, окисляясь, подобно *тетраметилэтилену* через пинаколин или углеводород



могла дать найденную Бутлеровым кислоту $C_{11}H_{22}O_2$



(метилдитретичнобутилуксусную).

29

Современное значение теории химического строения

[1] (к стр. 410). Непосредственным поводом для выступления Бутлерова послужила речь Н. А. Меншуткина «Явления изомерии и их объяснение» (см. настоящий сборник, стр. 436). В словах Бутлерова слышатся многочисленные отклики, большей частью уже непонятные современному читателю, той дискуссии, которой подверглась теория химического строения в 70-х годах прошлого столетия (см. настоящий сборник, стр. 570—580)

[2] (к стр. 417). Подобно тому, как это делал Кекуле.

[3] См. прим. 25 к прилож.

[4] См. настоящий сборник, стр. 83—84.

[5] (к стр. 428). Например, получение оксаминового эфира по двум различным «генетическим уравнениям», см. настоящий сборник, стр. 571. прим.

[6] См. прим. 11 к работе 11.

[7] (к стр. 430). K o l b e H., Lehrbuch, Bd. I, 1854—1859, SS. 568, 570, 1026; Ann., 1860, *113*, 309; 1864, *132*, 109.

[8] (к стр. 431). Между тем Бертло представлял бензол следующим образом: $C_2H_2(C_2H_2)(C_2H_2)$, где C = 6, и, по его мнению, молекула бензола образовалась из «гидрюра этилена» $C_2H_2(H_2)(H_2)$, в котором две молекулы H_2 заместились на C_2H_2 (B e r t h e l o t M., La synthèse chimique, Paris, 1876, p. 231).

[9] (к стр. 431). Kolbe H., J. pr. Ch., 1871, [N. F.], *3*, 127.
[10] (к стр. 421). Kolbe H., Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 639.
[11] (к стр. 434). Бутлеров А. М., «Введение», § 49.

30

Химическое строение и «теория замещения»

[1] (к стр. 436). «...Те же самые химики неминуемо пришли бы к соглашению, если бы они придавали точный смысл словам, которыми они пользуются». О каких химиках идет речь, ясно из двух предшествующих фраз: «Я не могу понять того, как химики, говоря каждый на несколько своеобразном языке, спорят о нем, будучи совершенно согласны относительно фактов. Подобные споры всегда безрезультатны либо потому, что каждый, не подозревая об этом, выражает одни и те же факты на языке, непонятном для своего противника, либо потому, что и те и другие приписывают языку формул смысл, которого они не могут иметь,— выражение молекулярного строения (arrangement). Те же самые химики» и т. д.

[2] (к стр. 436). «Условное обозначение — тем лучше, чем больше вызывает оно в уме аналогий, чем больше подсказывает ему плодотворных мыслей; оно может быть сжатым и правильным или пространным и запутанным, подобно стилю в разговорном и письменном языках».

[3] См. настоящий сборник, стр. 410.

[4] (к стр. 439). Подобно большинству крупнейших русских естествоиспытателей, Бутлеров был стихийным материалистом, когда дело касалось вопросов естествознания; но он следовал господствующей идеалистической философии в «отвлеченностях чисто-философского свойства», которые по отношению к его естественно-научным взглядам носили, как правило, внешний характер. Это хорошо подтверждается на примере настоящей статьи, исходным положением которой является глубоко материалистическая мысль: нашему понятию об атоме, как и остальным понятиям химии, соответствует «определенная реальность» — то, что «действительно существует в объективном мире и познается нами обычным путем наблюдения, опыта и мышления».

[5] (к стр. 440). Т. е. «химическим атомом». См. настоящий сборник, стр. 71 и 558.

[6] См. настоящий сборник, стр. 412.

[7] (к стр. 443). Именно на основании того, что химики якобы могут знать только прошедшее или будущее, но не настоящее химических соединений, Жерар, а затем Кекуле отрицали возможность познания конституции (см. настоящий сборник, стр. 18).

[8] См. настоящий сборник, стр. 27.

[9] (к стр. 453). Здесь Бутлеров использует аргументацию Менделеева, которую тот применил, обосновывая «законы замещения» (ЖРХО, 1883, *15*, 3).

[10] См. настоящий сборник, стр. 577.

[11] См. настоящий сборник, стр. 14.

[12] См. настоящий сборник, стр. 570.

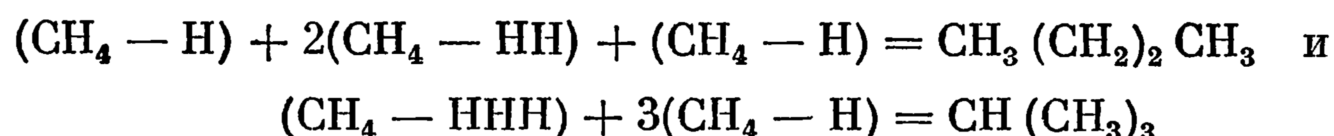
[13] Настоящий сборник, стр. 82.

[14] См. настоящий сборник, стр. 544—545 и 563.

[15] См. прим. 27 к работе 12.

[16] См. настоящий сборник, стр. 370, прим.

[17] (к стр. 458). Исходя из положения: «изомерные соединения представляют различные равенства образования», Меншуткин в своей статье (стр. 6) дал, например, такие равенства для двух изомерных бутанов:



$$(CH_4 - H) + 2(CH_4 - HH) + (CH_4 - H) = CH_3\,(CH_2)_2\,CH_3 \quad \text{и}$$
$$(CH_4 - HHH) + 3(CH_4 - H) = CH\,(CH_3)_3$$

Уравнения Меншуткина состоят из двух частей: «первой» (до знака равенства) и «второй» (после него).

[18] См. прим. 2 к работе 1.

[19] (к стр. 464). Буквальный перевод: «Имеется предрасположение в расположении атомов». Лоран поясняет эту мысль следующими примерами: в нитросоединениях на основании их свойств надо принять существование нитрогруппы, представляющей собой нечто обособленное; в сложных эфирах двухосновных органических кислот надо принять существование трех обособленных групп углерода и т. д. Особенно рельефен пример с индиго и его производными. Лоран пишет: «...следует принять, что во всех этих соединениях существует нечто общее, некоторая группировка атомов, которой они обязаны своими общими свойствами» (там же, стр. 331).

[20] (к стр. 468). На выступление Бутлерова Меншуткин в свою очередь ответил большой и запальчивой статьей «Данные для сравнения теории замещения и теории химического строения» (ЖРХО, 1885, *17*, 303—339). Меншуткин особенно протестует против этого пункта. Он пишет: Бутлеров не обратил внимания на «различие наших отправных точек зрения... Чтобы указать на различия в постановке вопросов, укажем, например, что для типика химические формулы выражают только состав соединения, для последователя теории строения формулы выражают взаимную связь атомов; для типика главная исходная точка есть разбор химических превращений, тогда как представитель теории строения и здесь видит, главным образом, замену между атомами элементов одних связей другими» (стр. 320).

[21] (к стр. 468). В упоминавшейся в предыдущем примечании статье Меншуткина, несмотря на то, что его критика теории химического строения носила зачастую слишком пристрастный характер, он поднял почти все вопросы, требовавшие своего разрешения для дальнейшего развития этой теории,— вопросы об отношении между атомностью (валентностью) и периодическим законом Менделеева; о силах, обусловливающих химическую связь элементов; о различии между непосредственными и опосредствованными связями («влияниями») и о природе этого различия; о «связях третьей категории» в молекулярных соединениях; о причинах меньшей устойчивости двойной связи и т. д. Меншуткин был, конечно, не прав, когда на основании того, что наука не дала еще ответа на эти вопросы, объявлял теорию химического строения схемой, подобной его собственной теории замещения.

Впоследствии Меншуткин, преемник Бутлерова на кафедре органической химии в Петербургском университете, вынужден был постепенно изменить свои взгляды и из противника теории химического строения превратился в ее сторонника. Он говорил в одной из лекций 1896 г., защищая право теории химического строения считаться настоящей теорией (а не только схемой): «Мы можем на опыте составлять желаемые цепи, звено за звеном спаивать атомы и таким образом судить о происшедшей цепи. Экспериментальное искусство химиков так велико и методы для воспроизведения на опыте всевозможных комбинаций атомов настолько выработаны, что развиваемый нами взгляд на строение органических соединений проверен на десятках тысяч примеров». В 3-м издании его «Лекций органической химии» (1897) теории замещения нет, изложение основано на теории химического строения.

ПРИМЕЧАНИЯ К ПРИЛОЖЕНИЯМ

А. М. Бутлеров. Поездка за границу, летом 1861 года, и ее результаты

[1] (к стр. 471). Эта статья представляет собой отчет Бутлерова о второй командировке за границу и является необходимым дополнением к его знаменитому докладу «О химическом строении веществ» (настоящий сборник, стр. 68), так как еще более выпукло, чем в самом докладе, рисует состояние теоретических взглядов в химии в то время, когда Бутлеров впервые изложил принципы своей теории химического строения.

[2] (к стр. 471). В оригинале: «...возникающей при этом обмены идей».

[3] (к стр. 474). Т. е. шкалы.

[4] См. прим. 4 к работе 6.

[5] (к стр. 476). По этой причине Кекуле объявил о своем переходе к *эмпирическим* формулам. В течение следующих двух лет Кекуле в своих статьях пользовался почти исключительно ими, поскольку, осознав недостаточность типических воззрений, отстаивавшихся им прежде, он еще не перешел на позиции теории химического строения.

[6] (к стр. 478). «Размышляя».

[7] (к стр. 479). Здесь намек в первую очередь на Кекуле (см. настоящий сборник, стр. 84 и 490).

[8] (к стр. 479). Жерар и Уильямсон резко расходились по вопросу о значении «рациональных формул». О взгляде Жерара см. настоящий сборник, стр. 18. Уильямсон считал, что «химические формулы вообще изображают некоторое расположение атомов или, по крайней мере, различия в расположении атомов». Кекуле эклектически пытался сочетать несовместимое во взглядах Жерара и Уильямсона. Этот момент хорошо освещен Н. А. Меншуткиным («Очерк развития химических воззрений», СПб., 1880, стр. 242—246, 251); см. также настоящий сборник, стр. 546—547.

[9] См. настоящий сборник, стр. 68

[10] См. прим. 18 к работе 6.

[11] (к стр. 482). Соколов в статье, на которую ссылается Бутлеров, на основании того, что первый атом водорода в метильной группе замещается на хлор легче, чем второй, а второй— легче, чем третий, и тому подобных фактов, пришел к неверному выводу, что «каждый из паев металептического водорода (т. е. водорода метильной группы.— *Ред.*) отличается в химическом смысле от других». Поскольку сами по себе водородные атомы считались большинством химиков равноценными, это высказывание можно было истолковать, как это и сделал Бутлеров, лишь таким образом, что единицы сродства углерода различны.

В. В. Марковников. К истории учения о химическом строении

[12] (к стр. 483). Здесь допущено отступление от оригинала: до 1868 г. фамилия В. В. писалась через *о* (Морковников), так же он подписывал и свои работы, в том числе эту.

[13] (к стр. 483). Редакция Annalen der Chemie und Pharmacie отказалась напечатать эту статью под тем предлогом, что она «чисто теоретическая» (Кижнер Н. М., Ломоносовский сб., 1901, стр. 128). Статья Марковникова распадается на две части: в одной он полемизирует с Гейнцем по поводу определения понятия о химическом строении и дает свое определение изомерии и метамерии, принятое затем Бутлеровым в немецком переводе «Введения», а в другой выступает с резким обличением Кекуле, пытавшегося создать впечатление, что будто бы он (Кекуле) с 1859 г. (года выхода 1-го вып. I тома его учебника) последовательно и постоянно проводил идеи теории химического строения, и приписывавшего тем самым себе честь создания этой теории и последующего ее «внедрения» в науку. С фактами в руках Марковников выступил против этого притязания Кекуле. В большой степени критическая часть статьи Марковникова является переводом соответствующих разделов его магистерской диссертации «Об изомерии органических соединений» (Уч. зап. Каз. ун., *1864*, вып. 1, 1—108). Бейльштейн, один из редакторов Z. f. Ch., «смягчил» первоначальный вариант статьи Марковникова, а кое-что просто вычеркнул из нее. После появления этой статьи Байер, близкий друг Кекуле, упрекал Бейльштейна за ее напечатание. Сам Кекуле предпочел отмолчаться. Аншюц, ученик и биограф Кекуле, написавший большое историко-химическое исследование (Anschütz R., August Kekulé. Leben und Wirken, Berlin, 1929, Bd. I), также ни слова не мог возразить против обвинений, выдвинутых Марковниковым, и предпочел не упоминать о них.

[14] См. настоящий сборник, стр. 16—17 и 23.

[15] (к стр. 483). Т. е. полиатомных.

[16] (к стр. 483). Марковников, так же как и Бутлеров, ошибочно считал, что у Кольбе идет речь о химической связи отдельных атомов. От-

сюда и неверная общая оценка роли Кольбе в создании и развитии теории химического строения (см. прим. 27 к работе 1).

[17] См. прим. 17 к работе 9.

[18] См. настоящий сборник, стр. 92, прим.

[19] См. настоящий сборник, стр. 75.

[20] (к стр. 484). Heintz W., Ann., 1864, *132*, 1. Гейнц исходил из того, что различные атомы притягиваются друг другом с различной силой. «Несомненно, если принять в соображение, что это различное притяжение при однородности элементов, составляющих органические вещества, может быть обусловлено лишь их (элементов) различным удалением друг от друга, то понятие о химическом строении может быть определено следующим образом: химическое строение есть свойство химических соединений, обусловленное относительным удалением их атомов». Гейнц пишет также, что «можно создать себе общее представление о химическом строении, не принимая во внимание атомность, что последняя, следовательно, если речь идет о возможно более общем определении понятия о химическом строении, должна быть полностью оставлена в стороне».

[21] См. настоящий сборник, стр. 71—72 и 85.

[22] См. прим. 17 к работе 6.

[23] (к стр. 485). Heintz W., Ann., 1863, *128*, 147; ср. также Z. f. Ch., 1865, [N. F.], *1*, 409—410.

[24] (к стр. 485). Carius L., Ann., 1864, *130*, 237.

[25] (к стр. 486). В «Введении» (§ 44) Бутлеров называл «*метамерными* те из углеродных веществ, которые отличаются одно от другого способом химической связи, удерживающей находящиеся в них углеродные паи в частице, *изомерными* же — тела, в которых способ связи между паями углерода одинаков и которые отличаются одно от другого только распределением других элементарных паев или безуглеродных групп относительно паев углерода». Примеры метамерии: уксуснокислый метил, муравьинокислый этил и пропионовая кислота; изомерии: хлористые этилен и этилиден, гликоколь и «гликоламид». В немецком издании «Введения» Бутлеров уже принял определение Марковникова. См. прим. 15 к работе 10.

[26] (к стр. 487). Этот же случай «метамерии более тонкой» приводит и Бутлеров («Введение», § 44). Относительно «дигликоламидокислоты» (иминодиуксусной) см. прим. 32 к работе 8. О «дигликоламиновой кислоте» Бутлеров писал в «Введении» (§ 265): «Кислота эта представляет первичное аммиакальное производное одной из дигликоловых кислот», т. е. имеет следующее строение: $NH_2.CO.CH_2.O.CH_2.CO.OH$ или $NH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$

[27] (к стр. 487). «Этилгликоламид» — $OH.CH_2.CO.NH.C_2H_5$ и «этилгликокол» — $C_2H_5.NH.CH_2.CO.OH$.

[28] (к стр. 488). Гейнц писал в ответ Марковникову (Z. f. Ch., 1865, [N. F.], *1*, 411): «Не могу не высказать моих сожалений в том, что я... совершенно ошибочно понят Морковниковым. Если я там, где речь идет о приоритете, говорю, что заслуга Бутлерова заключается в введении им выражения „химическое строение“ и т. д., то все же едва ли из этого можно заключить, что я не признаю за Бутлеровым никакой другой заслуги, кроме названной. Наоборот, я испытываю великое уважение к его исследовательскому таланту и достижениям».

[29] Настоящий сборник, стр. 82.

[30] (к стр. 488). Этот выпуск вышел в 1864 г.

[31] (к стр. 488). Достаточно убедительно, например, сравнение сказанного Бутлеровым (настоящий сборник, стр. 94, а также 32—33) со следующими словами Кекуле: «Благодаря этому ошибочному допущению атомного веса кислорода (равного 8.— *Ред.*), становится возможным выводить многие вещества из типа углекислоты, т. е. рассматривать последнюю как C_2O_4, где 1, 2, 3 или 4 атома O ($^1/_2$, 1, $1^1/_2$ или 2 атома Θ) замещаются элементами или радикалами. Ясно, что этот способ рассмотрения или выражения невозможен, если принять атом кислорода = Θ = 16. Тогда надо использовать в качестве типа вместо углекислоты, например, болотный газ $ϾH_4$ или четыреххлористый углерод $ϾCl_4$, благодаря чему эта точка зрения (Кольбе.— *Ред.*) совпадет со взглядами, развитыми в этом учебнике, согласно которым углерод рассматривается в качестве четырехатомного элемента».

[32] (к стр. 489). Марковников, как и другие ученые того времени, не имел представления о строении пирослизевой кислоты и поэтому просто принимал в ней группу из четырех углеродных атомов, связанных между собою, не вдаваясь в подробности. Это же относится к карбопирроловой (пиррол-α-карбоновой) кислоте и ее амиду. Кекуле считал карбопирроловую кислоту аминопроизводным пирослизевой кислоты, а последней он произвольно придавал графическую формулу, в которой связи между атомами распределялись следующим образом: HO·CH:C:C:CH·CO·OH; другая формула для той же кислоты написана Кекуле, исходя из допущения свободных единиц сродства HO·CH·C : C·CH·CO·OH (Lehrb., II, S. 411).

Приводимые в статье Марковникова формулы (2а) карбопирроламида и карбопирроловой кислоты на стр. 489 и формулы на стр. 491 несколько отличаются расположением фигурных скобок от оригинальных формул Кекуле, которые построены подобно формуле пирослизевой кислоты.

[33] См. настоящий сборник, стр. 87.

[34] (к стр. 490). Эта формула не соответствует также приведенным

выше формулам Кекуле (см. прим. 33), поскольку в ней один углеродный атом соединен с остальными при помощи кислорода.

[35] (к стр. 491). Последняя фраза, хотя и не заключена в кавычки, также принадлежит Кекуле.

А. М. Бутлеров. Представление о поездке за границу в 1867—1868 гг.

[36] Настоящий сборник, стр. 68.

[37] Настоящий сборник, стр. 480—481.

[38] Настоящий сборник, стр. 82.

[39] (к стр. 494). Бутлеров А. М., Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864—1866 гг.

[40] См. настоящий сборник, стр. 113.

[41] См. настоящий сборник, стр. 186, прим.

[42] См. прим. 8 к работе 9.

[43] См. настоящий сборник, стр. 186, прим. и прим. 8 кработе 9.

[44] См. настоящий сборник, стр. 172 и прим. 11 к работе 11.

[45] (к стр. 495). Фатьянов М., Z. f. Ch., *1864*, 77 и прим. 24 к работе 10.

[46] См. настоящий сборник, стр. 488.

[47] Ср. настоящий сборник, стр. 563—564.

А. М. Бутлеров. Ответ

[48] (к стр. 498). Meyer L., Zur Abwehr., Ann., 1868, *145*, 124.

[49] (к стр. 498). Лотар Мейер писал в этой заметке: «Кто думает, что он написанием формул этого рода (формул строения.— *Ред.*) приобретает право собственности на положения, лежащие в их основании, тот обманывается сам и не видит, что он, не зная и не желая того, простирает свою руку на чужое, как на свое новоприобретенное имущество, претендует на вещи, которые благодаря заслугам других уже в течение ряда лет являются общим достоянием науки».

[50] (к стр. 498). См. настоящий сборник, стр. 186, прим. Мейер писал в ответ: «Эти и тысячи других формул есть необходимое и для всякого непредубежденно мыслящего человека, как я думаю, само собою разумеющееся следствие двух положений, что углерод четырехатомный элемент и что атомы его и всех других элементов в их соединениях цепеобразно присоединяются друг к другу». Понимание формул химического строения как логического вывода из этих двух положений является очень характерным для историков и теоретиков химии. Отсюда — сведение и всей

теории химического строения к этим положениям и приписывание Кекуле приоритета в ее создании. Между тем такое формальное понимание теории химического строения, имеющее одним из своих источников цитируемую заметку Лотара Мейера, не правильно и в первую очередь потому, что центральное положение теории химического строения — положение о зависимости свойств соединения от его химического строения — не является ни в каком отношении выводом из положений о четырехвалентности углерода и способности его атомов цепеобразно соединяться друг с другом.

[51] (к стр. 499). Мейер писал далее (см. пред. прим.): «Ясно осознано и высказано, как известно, первое из этих положений, впервые только Кекуле в 1857 г. (Ann., *106*, 129 и сл.), заслугу найти второе положение Кекуле делит вместе с Купером (Phil. Mag., 1858, [4], *16*, 104 и сл.). Первый, однако, соединением обоих положений, их последовательным проведением и широким применением впервые представил их значение в истинном свете и приобрел для них всеобщее признание задолго до того, как г-н проф. Бутлеров сцепление атомов, выявленное названными исследователями, предложил называть строением тел». Последняя фраза представляет явное извращение исторической истины, и, несмотря на это, она была многократно повторена историками химии.

[52] (к стр. 499). «Решающие идеи, которые способствуют существующему успеху науки, ее история свяжет с их действительным автором», т. е. Кекуле.

[53] (к стр. 499). Одновременно с Кекуле положение о четырехвалентности углерода было высказано Кольбе.

[54] (к стр. 499). Т. е. Кекуле.

[55] См. настоящий сборник, стр. 488 и сл.

[56] Настоящий сборник, стр. 82.

Г. В. БЫКОВ

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ А. М. БУТЛЕРОВА ПО ХИМИИ

Полной библиографии трудов А. М. Бутлерова, отражающей его работы по химии, энтомологии, пчеловодству, ботанике и т. д., у нас нет, и не было еще сделано серьезной попытки ее составить. Нет даже исчерпывающей библиографии трудов А. М. Бутлерова по одной химии. Списки Н. А. Меншуткина (в Биографическом словаре профессоров Петербургского университета) и А. М. Зайцева (в Биографическом словаре профессоров Казанского университета), хотя и послужили основой для всех последующих библиографических сводок, но сами включают не более половины опубликованных работ А. М. Бутлерова по химии и содержат, кроме того, ряд неточностей. Встречаются пропуски даже в ценнейшей и во многих отношениях образцовой библиографии В. П. Алексеевой, О. А. Чичаговой и К. И. Шафрановского «Химия в изданиях Академии Наук СССР» (вып. 1, 1728—1930, изд. АН СССР, М.— Л., 1947). Совсем неудовлетворительно представлены работы А. М. Бутлерова, особенно напечатанные в России, в Биобиблиографическом словаре Поггендорфа и Каталоге Королевского общества.

Настоящая библиография имеет целью восполнить существующий пробел и тем самым сделать возможным систематическую разработку научного наследия А. М. Бутлерова. Из этих соображений в ней даются сведения не только об оригинальных работах А. М. Бутлерова, их перепечатках и переводах, но также и о рефератах. По ним можно проследить, какие из экспериментальных результатов и теоретических идей

А. М. Бутлерова особенно обратили на себя внимание современников, тем более что многие его работы реферировались крупнейшими западноевропейскими химиками того времени: Вюрцом, Эрленмейером и другими, а некоторые и самим автором, так как встретился случай (и, возможно, это не единственный), что реферат содержит материал, отсутствующий в оригинальной статье.

В настоящей библиографии перепечатки, переводы и рефераты следуют непосредственно за статьей, к которой они относятся, в год ее первой публикации (от этого принципа сделано лишь одно отступление: две последние статьи, помещенные в библиографии за 1867 г., являются написанными по рукописи рефератами статей, опубликованных в 1868 г.). Работы, тематически связанные, даются «гнездами». В случае перепечаток ставится «То же», без повторения названия; при переводе, после «То же», следует заголовок статьи на соответствующем языке. Для рефератов, после сокращения «Реф.», воспроизводится (за исключением рефератов в Ch. Centr.) заголовок реферата, если он имеется и по формулировке и языку не тождествен заголовку оригинальной статьи. Распределение элементов библиографического описания такое же, как и в упоминавшейся выше работе «Химия в изданиях Академии Наук СССР». Курсивом выделен том журнала (для Z. f. Ch.— год издания), а при отсутствии нумерации по томам — год по титульному листу.

Кроме описания экспериментальных и теоретических работ А. М. Бутлерова, в настоящей библиографии даются сведения о тринадцати литографированных курсах его лекций, что большей частью отсутствует в других списках; в нее включены также библиографические описания публичных лекций, отчетов, отзывов о диссертациях, докладов, материалов, относящихся к университетской и академической деятельности А. М. Бутлерова, и т. д. Все эти описания, как и сведения о переводах, перепечатках и рефератах, набраны петитом для отличия от описаний оригинальных

журнальных статей и отдельных изданий специально химического содержания. Небольшое число публикаций, главным образом оттисков, оставшихся не просмотренными de visu, отмечено звездочкой *.

1852

Ueber die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper, Bull. phys.-math. Acad., 1852, *10*, 177—187.— Об окисляющем действии осмиевой кислоты на органические вещества.

То же.— Mél. phys. chim., 1854, *1*, 355—368.
То же.— J. pr. Ch., 1852, *56*, 271—283.
Реф.— Ueber die Einwirkung der Osmiumsäure auf organische Substanzen, Ann. 1852, *84*, 278—280.

1854

Ueber das Oel des *Pulegium micranthum* Claus., Bull. phys.-math. Acad., 1854, *12*, 241—246.— О масле *Pulegium micranthum* Claus.

То же.— Mél. phys. chim., 1856, *2*, 29—35.
Реф.— Ch. Centr., *1854*, 359—361.

1856

Ueber das Monochlorhydrat des Terpentinöles oder den künstlichen Kampher, Ch. Centr., *1856*, 406—407.— О монохлоргидрате терпентинного масла или искусственной камфоре.

1857

Ueber das Verhalten der verdünnten Sublimatlösung zu Kalkwasser, Ch. Centr., *1857*, 388.— Об отношении разбавленного раствора сулемы к известковой воде.

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit, Ch. Centr., *1857*, 393—395.— О действии иодистого фосфора на маннит.

1858

Sur la laine des forêts, Rép. chim. appl., 1858, *1*, 226—227. — О лесной шерсти.

Sur le nephte-deguil de Tscheleken — le baikérite — l'asphalte de Tchetchnia, Rép. chim. appl., 1858, *1*, 230—233.— О челекенском нефтегиле — байкерите — чеченском асфальте.

Mémoire sur l'iodure de méthylène, Ann. chim. phys., 1858, [3], *53*, 313—321.— Об иодистом метилене.

Реф.— Rép. Chim. pure, 1858 [1859], *1*, 34—35.

Recherches sur l'iodure de méthylène, C. r., 1858, *46*, 595—597.— Исследования иодистого метилена.

То же.— Уч. зап. Каз. ун., *1859*, кн. 3, 191—194.

Реф.— Ueber das Jodmethylen, Ann., 1858, *107*, 110—112.

1859

Органическая химия, составленная по лекциям орд. проф. А. М. Бутлерова студ. Вл. Морковниковым, Казань, лит. Петерсена, 1859—1860, 166 стр.

Bemerkungen über A. S. Couper's neue chemische Theorie, Ann., 1859, *110*, 51—66.— Замечания по поводу новой химической теории А. С. Купера.

Sur le dioxyméthylène, C. r., 1859, *49*, 137—138.— О диоксиметилене.

То же.— Rép. Chim. pure, 1858 [1859], *1*, 507—508.

Mémoire sur quelques dérivés du méthylène, Bull. Soc. chim., *1859—1860*, 48—55.— О некоторых производных метилена.

То же.— О некоторых производных метилена, Горн. журн., *1859*, ч. 3, 609—622.

То же.— Хим. журн., *1859*, *2*, 169—182.

Ueber einige Derivate des Jodmethylens, Ann., 1859, *111*, 242—252.— О некоторых производных иодистого метилена.

Реф.— Ch. Centr., *1859*, 876—879.

Отчет о путешествии за границу, Уч. зап. Каз. ун., *1859*, кн. 3, 172—191.

* То же (оттиск).— Отчет о путешествии в чужие края в 1857—1858 годах, Казань, тип. ун., 1859, 25 стр.

1860

Ueber einige Producte der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform, Ann., 1860, *114*, 204—213.— О некоторых продуктах действия алкоголята натрия на иодоформ.

То же.—О некоторых продуктах действия алькоголята натрия на иодоформ, Горн. журн., *1860*, ч. 2, 504—515.

То же.— Хим. журн., 1860, *3*, 340—351.

Реф.— Z. f. Ch., 1860, *3*, 532—533.

Реф.— Ch. Centr., *1860*, 700—702.

Sur les produits de la réaction de l'éthylate de soude sur l'iodoforme, Bull. Soc. chim., *1859—1860*, 142—148.— О продуктах реакции этилата натрия с иодоформом.

Ueber ein neues Methylenderivat, Ann., 1860, *115*, 322—327.— О новом производном метилена.

То же.— О новом производном метилена, Горн. журн., *1860*, ч. 4, 461—466.

То же.— Хим. журн., 1860, *4*, 281—286.

Реф.— Ch. Centr., *1860*, 1016—1017.

Sur un dérivé méthylénique nouveau, Bull. Soc. chim., *1859—1860*, 221—223.— О новом производном метилена.

То же.— Rep. Chim. pure, 1860, *2*, 425—427.

Реф.— Ueber ein neues Derivat des Methylens, Z. f. Ch., 1860, *3*, 749—750.

1861

Sur l'acide éthyl-lactique, Bull. Soc. chim., *1861*, 9—12.— Об этилмолочной кислоте.

Реф.— Rép. Chim. pure, 1861, *3*, 265—266.

Реф.— Ueber Aethylmilchsäure, Z. f. Ch., 1861, *4*, 190—192.

Ueber die Aethylmilchsäure, Ann., 1861, *118*, 325—330.— Об этилмолочной кислоте.

Реф.— Ch. Centr., *1861*, 736.

Formation synthétique d'une substance sucrée. C. r., 1861, *53*, 145—147.— Синтетическое получение сахаристого вещества.

То же— Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese, Ann., 1861, *120*, 295—298.

Реф.— Rép. Chim. pure, 1861, *3*, 404—405.

Реф.— Ch. Centr., *1861*, 686.

Sur un nouveau mode de formation de l'éthylène et de quelques-uns de ses congénères, C. r., 1861, *53*, 247.— О новом способе получения этилена и некоторых родственных ему веществ.

То же.— Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylens und seiner Homologen, Ann., 1861, *120*, 356.

То же.— Ueber eine neue Art der Bildung des Aethylens und einiger verwandter Verbindungen, J. pr. Ch., 1862, *86*, 421—422.

Реф.— Rép. Chim. pure, 1862, *4*, 13.

Реф.— Ch. Centr., *1862*, 558.

Faits pour servir à l'histoire des dérivés méthyléniques. (1. Formation synthétique d'une substance sucrée. 2. Sur un nouveau mode de formation de l'éthylène et de quelques-uns de ses congénères), Bull. Soc. chim., *1861*, 84—90.— К истории производных метилена. (1. Синтетическое получение сахаристого вещества. 2. О новом способе получения этилена и некоторых родственных ему веществ).

Beiträge zur Gischichte der Methylenderivate. (1. Synthetische Bildung einer Zuckersubstanz. 2. Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylen's und einiger seiner höheren Homologen), Z. f. Ch., 1861, *4*, 462—466.— К истории производных метилена. (1. Синтетическое получение сахаристого вещества. 2. О новом способе получения этилена и некоторых его гомологов).

Einiges über die chemische Structur der Körper (Vorgetragen in der chemischen Section der 36. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Speyer am 19. Septbr.), Z. f. Ch., 1861, *4*, 549—560. О химическом строении веществ. (Доложено в химической секции 36-го собрания немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере 19-го сентября.)

1862

Органическая химия, составленная по лекциям орд. проф. А. М. Бутлерова студ. Ив. Бухвостовым, Казань, лит., 1862—63, 298 стр.

О химическом строении веществ, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 1, 1—11.

* То же (оттиск).— Казань, тип. ун., 1862.

О сродстве многоатомных паев, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 1, 12—17.

* То же (оттиск).— Казань, тип. ун., 1862.

То же.— Ueber Verwandtschaft der mehraffinen Atome, Z. f. Ch., 1862, *5*, 297—304.

Об аминах, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 1, 18—24.

* То же (оттиск).— Казань, тип. ун., 1862.

Einige Bemerkungen über die von Guthrie entdecten Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Z. f. Ch., 1862, *5*, 304—308.— Несколько замечаний по поводу открытых Гутри производных углеводородов C_nH_{2n}.

Notiz, betreffend die synthetische Bildung des Aethyläther's, Z. f. Ch., 1862, *5*, 481.— Заметка о получении этилового эфира.

Einiges über die Bildung der Harnstoffe, Z. f. Ch., 1862, *5*, 482—483.— Об образовании мочевин.

Поездка за границу, летом 1861 года, и ее результаты, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1862*, вып. 1, отд. 2, 1—10,

* То же.— Казань, тип. ун., 1862, 10 стр.

1863

Sur quelques composés organiques simples, Bull. Soc. chim., *1863*, 582—594.— О некоторых простых органических соединениях.

Studien über die einfachsten Verbindungen der organischen Chemie, Z. f. Ch., 1863, *6*, 484—497.— О простейших соединениях органической химии.

Реф.— Ch. Centr., *1864*, 417—420.

Faits pour servir à l'histoire des composés organo-métalliques, Bull. Soc. chim., *1863*, 594—597.— К истории металлоорганических соединений.

Beiträge zur Geschichte der metallorganischen Verbindungen, Z. f. Ch., 1863, *6*, 497—500.— К истории металлоорганических соединений.

Реф.— Ch. Centr., *1864*, 400.

Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie, Z. f. Ch., 1863, *6*, 500—534.— О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии.

Реф.— Ch. Centr., *1864*, 385—392.

1864

Введение к полному изучению органической химии, 3 вып., Казань, 1864[—1866], 694 + XXV + 5 стр.

То же.— Вып. 1, СПб., 1874, 146 стр.
См. также 1868 и 1887 гг.

Sur les explications différentes de quelques cas d'isomérie, Bull. Soc. chim., 1864, (N. S.), *1*, 100—128.— О различных объяснениях некоторых случаев изомерии.

Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen +, Z. f. Ch., 1864, *7*, 79—82.— Замечания к предшествующим статьям.

Ueber den tertiären Pseudobutylalkohol (den trimethylirten Methylalkohol), Z. f. Ch., 1864, *7*, 385—402, 702.— О третичном псевдобутиловом алкоголе (триметилированном метиловом алкоголе).

+ Morkownikoff W., Ueber Allylalkoholbromid und die Isomerie einiger Substanzen der Propylreihe, Z. f. Ch., 1864, *7*, 68—77; Fatianoff M., Ueber Kohlensäureäthylphenyläther, ibid., 77—79.

Sur l'alcool pseudobutylique tertiaire ou alcool méthylique triméthylé, Bull. Soc. chim., 1864, (N. S.), *2*, 106—116.— О третичном псевдобутиловом алкоголе или триметилированном метиловом алкоголе.

Реф.— Ch. Centr., *1865*, 168—173.

Neue Beiträge zur Geschichte der metallorganischen Verbindungen, Z. f. Ch., 1864, *7*, 402—406.— Новые данные к истории металлоорганических соединений.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire des composés organométalliques, Bull. Soc. chim., 1864, (N. S.), *2*, 116—121.— Новые данные к истории металлоорганических соединений.

Реф.— Ch. Centr., *1865*, 135—138.

Ueber die systematische Anwendung des Princips der Atomigkeit zur Prognose von Isomerie- und Metameriefällen, Z. f. Ch., 1864, *7*, 513—532.— О систематическом применении принципа атомности к предсказанию случаев изомерии и метамерии.

1865

О третичных алкоголях, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1864* [*1865*], вып. 1, 130—145.

* То же (оттиск).— Казань, тип. ун., 1865.
Реф.— Ueber die tertiären Alkohole, Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 614—618.

Об охлоренных мефильных эфирах, Уч. зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), *1864* [*1865*], вып. 1, 145—148.

* То же (оттиск.)— Казань, тип. ун., 1865.
Реф.— Ueber gechlorten Methyläther, Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 618—619.

Zur Geschichte der Darstellung des Acetylens, Ann., 1865, *136*, 354—355.— К истории получения ацетилена.

Zur Geschichte der Synthese der Säuren $Є_n H_{2n} Θ_3$, Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 632—633.—К истории синтеза кислот $Є_n H_{2n} Є_3$.

Zur Frage über die Isomerie der Acrylsäure, Z. f. Ch., 1865, (N. F.), *1*, 633—636.— К вопросу об изомерии акриловой кислоты.

[Мнение о диссертации на степень магистра кандидата камеральных наук Владимира Морковникова], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 280—281.

[Мнение о диссертации на степень кандидата студента камерального разряда Александра Попова], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 374.

[Об окончившем курс по камеральному разряду студенте Александре Попове.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 251—252.

[О зачислении провизора А. И. Ломана на должность лаборанта при химической лаборатории.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 318.

(Совм. с проф. Соколовым) [Об экзаменах на степень магистра.—Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 359.

[Об определении на место хранителя музеев кандидата камеральных наук А. Н. Попова.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 429.

1866

Sur les alcools tertiaires, Bull. Soc. chim., 1866, (N. S.), *5*, 17—33.— О третичных алкоголях.

Реф.— Ch. Centr., *1866*, 273—277.

Sur les éthers méthyliques chlorés, Bull. Soc. chim., 1866, (N. S.); *5*, 33—36.— О хлорметиловых эфирах.

Реф.— Ch. Centr., *1866*, 440.

Noch ein Wort zur Geschichte der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ und $C_nH_{2n-2}O_2$, Z. f. Ch., 1866, (N. F.), *2*, 316—317.— Еще к истории кислот $C_nH_{2n}O_3$ и $C_nH_{2n-2}O_2$.

[Представление об увеличении жалования служителям химической лаборатории.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1866, *2*, 17.

[Об определении кандидата А. М. Зайцева лаборантом.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1866, *2*, 43—44.

[Перечисление «молодых людей, специально посвятивших себя химии».— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1866, *2*, 166.

1867

О производных тримэфилкарбинола (третичного бутильного псейдоалкоголя). Изомерия углеводородов предельных C_4H_{10} и бутиленов C_4H_8. Изобутильный алкоголь (первичный псейдобутильный алкоголь, псейдопропил-карбинол), Уч. зап. Каз. ун., 1867, *3*, прил., 28—53.

Реф.— Isomerie der Kohlenwasserstoffe Ꞓ_4H_{10}, Ꞓ_4H_8. Isobutylalkohol, Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 361—367.

Реф. (по Z. f. Ch.).— Sur les isoméries des hydrocarbures Ꞓ^4H^8 et Ꞓ^4H^{10}, Bull. Soc. chim., 1867, (N. S.), *8*, 186—190.

Ueber die Derivate von Trimethylcarbinol (von tertiärem Pseudobutylalkohol). Isomerie der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} und der Butylene C_4H_8. Isobutylalkohol (der primäre Pseudobutylalkohol oder Pseudopropylcarbinol), Ann., 1867, ***144***, 1—32.— О производных триметилкарбинола (третичного псевдобутилового алкоголя). Изомерия насыщенных углеводородов C_4H_{10} и бутиленов C_4H_8. Изобутиловый алкоголь (первичный псевдобутиловый алкоголь или псевдопропилкарбинол).

Реф.— Ch. Centr., 1868, 353—361.

Мелкие заметки [а) Действие воды на хлорангидриды алкоголей. б) Присутствие третичного бутильного алкоголя в бутильном алкоголе брожения. в) Действие иодоводорода на алкогольные иодангидриды. г) Кристаллическая форма гексамэфиленамина. д) Неядовитость цинкмэфила. е) Приготовление хлоргидрина эфилгликола по способу Carius'а], Уч. зап. Каз. ун., 1867, *3*, прил., 54—61.

Реф.— Kleinere Mittheilungen (1. Wirkung des Wassers auf Alkoholchloride. 2. Vorkommen des Trimethylcarbinols in käuflichen Butylalkohol. 3. Wirkung von HJ auf Alkoholjodide. 4. Bildung und Krystallform des Hexamethylenamins. 5. Unschädlichkeit der Zinkmethyldämpfe. 6. Darstellung des salzsauren Glycols, nach Versuchen von Loman), Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 367—369.

Реф. (по Z. f. Ch.).— Notices diverses, Bull. Soc. chim., 1867, (N. S.), *8*, 268—269.

Kleinere Mittheilungen (a. Einwirkung von Wasser auf die Chlorüre einiger Alkoholradicale. b. Vorkommen von tertiärem Pseudobutylalkohol unter den Gährungsproducten. c. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodüre der Alkoholradicale. d. Kristallform des Hexamethylenamins. e. Nichtgiftigkeit des Zinkmethyls. f. Bereitung von Glycolchlorhydrin nach der Methode von Carius), Ann., 1867, *144*, 33—42.— Мелкие заметки (а. Действие воды на хлорюры некоторых алкогольных радикалов. б. Присутствие третичного псевдобутилового алкоголя среди продуктов брожения. в. Действие иодистого водорода на иодюры алкогольных радикалов. г. Кристаллическая форма гексаметиленамина. д. Приготовление хлоргидрина гликоля по методу Кариуса).

Реф.— Ch. Centr., *1868*, 384, 608, 656.

(Совм. со студ. М. Осокиным) Об иодгидрине эфилгликола и о новом способе синтетического образования алкоголей (предварительная заметка), Уч. зап. Каз. ун., 1867, *3*, прил., 62—4.

Реф.— Ueber Jodwasserstoff-Glycol und ein neues Verfahren zur Synthese der Alkohole, Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 369.

Реф. (по Z. f. Ch.).— Sur l'iodhydrine du glycol et sur un nouveau mode de synthèse des alcools, Bull. Soc. chim., 1867, (N. S.), *8*, 207.

(Совм. со студ. М. Осокиным) Ueber das Glycoljodhydrin und eine neue synthetische Bildungweise von Alkoholen (Vorläufige Mittheilung), Ann., 1867, *144*, 42—45.— Об иодгидрине гликоля и новом синтетическом способе получения алкоголей (предварительное сообщение).

(Совм. с М. Осокиным), Ueber eine synthetische Bildungsart der Alkohole und die chemische Structur des Aethylens, Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 680—682.— О синтетическом способе получения алкоголей и химическом строении этилена.

То же.— Sur un mode de formation synthétique des alcools et sur la structure de l'éthylène, Bull. Soc. chim., 1868, (N. S.), *9*, 468—470.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Reihe Є_nH_{2n}, Z. f. Ch., 1867, (N. F.), *3*, 682—683.— О некоторых углеводородах ряда C_nH_{2n}.

То же.— Sur quelques hydrocarbures de la série C^nH^{2n}, Bull. Soc. chim., 1868, (N. S.), *9*, 470—471.

[Мнение о диссертации студента Н. Моргунова «О станндимэфил-диэфиле», написанной для получения степени кандидата естественных наук], Изв.Каз. ун., 1867, *3*, 369.

[Мнение о диссертации студента Г. Глинского «О некоторых превращениях винильных соединений и об однохлоренном уксусном альдегиде», написанной для получения степени кандидата естественных наук], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 369—370.

[Мнение о диссертации студента М. Осокина «О действии цинкэфила на иодгидрин эфилгликола», написанной для приобретения степени кандидата], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 370—371.

[Мнение о диссертации кандидата прав Н. Лея «О полимерах органических соединений», написанной для получения степени кандидата естественных наук], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 371.

[Мнение о диссертации студента М. Фатьянова «Опыт определения зависимости теплоты сгорания органических соединений от их химического строения», написанной для получения степени кандидата естественных наук], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 372—373.

[О замещении вакантных кафедр.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 50.

[Представление о поездке за границу в 1867—1868 гг.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 148—153.

[Об экзаменах на степень магистра химии; отзыв о К. Зайцеве, А. Зайцеве, А. Попове и М. Осокине.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 178—185.

[О занятиях химией и назначении на место службы Н. Моргунова.— Заявл. в Совете унив.], Изв. Каз. ун., 1867, *3*, 221.

1868

Lehrbuch der organischen Chemie zur Einführung in das specielle Studium derselben. Aus dem Russischen übersetzte deutsche Ausgabe, vom Verfasser revidirt und mit Zusätzen vermehrt, Leipzig, [1867—]1868, XII + 752 SS.— Учебник органической химии для введения в ее специальное изучение. Переведенное с русского немецкое издание, просмотренное и пополненное автором.

(Совм. с М. Осокиным) Ueber eine synthetische Bildungsart der Alkohole und die chemische Structur des Aethylens, Ann., 1868, *145*, 257—271.— О синтетическом способе получения алкоголей и химическом строении этилена.

Реф.— Sur ún mode de formation synthétique des alcools et sur la structure chimique de l'éthylène, Ann. chim. phys., 1868, (4), *15*, 427—430.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, Ann., 1868, *145*, 271—283.— О некоторых углеводородах ряда C_nH_{2n}.

Реф.—Sur quelques carbures d'hydrogène de la série C^nH^{2n}, Ann. chim. phys., 1868, (4), *15*, 430—432.

Реф.— Ch. Centr., *1868*, 721—726.

Eine Antwort, Ann., 1868, *146*, 260—263.— Ответ.

(Совм. с В. Марковниковым) [Мнение о диссертации А. Зайцева, представленной на получение степени магистра химии], Изв. Каз. ун., 1868, *4*, 255—256.

1869

О хлористом мэтилене, ЖРХО, 1869, *1*, 119—121.

О бутилене из бутильного алкоголя брожения, ЖРХО, 1869, *1*, 247—249.

Zur Geschichte der Methylenverbindungen, Z. f. Ch., 1869, (N. F.), *5*, 90—92.— К истории соединений метилена.

Ueber einige Methylenderivate, Z. f. Ch., 1869, (N. F.), *5*, 276—279.— О некоторых производных метилена.

То же.— Sur quelques dérivés du méthylène, Bull. Soc. chim., 1869, (N. S.), *12*, 269—270.

[Примечания редактора] — Вурц, А. История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени, под ред. А. Бутлерова, СПб., 1869, стр. 43, 62, 73, 94, 108.

1870

Заметка о метамерии и полимерии в рядах минеральных ангидридов, Труды второго съезда русских естествоиспытателей, происходившего с 20-го по 30-е августа 1869 г., М., 1870, (отд. химии), 143—145.

Заметка о бутилене, ЖРХО, 1870, *2*, 11—12.

Ueber Butylen, Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 236—237.— О бутилене.

Реф.— Sur le butylène, Bull. Soc. chim., 1870, (N. S.), *14*, 250.
Реф.— Ch. Centr., *1870*, 306.

О приготовлении триметилкарбинола из бутильного алкоголя брожения, ЖРХО, 1870, *2*, 106—109.

Ueber die Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol, Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 237—239, [544].— О приготовлении триметилкарбинола из изобутилового алкоголя.

Реф.— Sur la préparation du triméthylcarbinol par l'alcool isobutylique, Bull. Soc. chim., 1870, (N. S.), *14*, 249—250.
Реф.— Ch. Centr., *1870*, 306.

О действии хлорокиси углерода на цинкмэтил, ЖРХО, 1870, *2*, 182—183.

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Zinkmethyl, Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 522—523.— О действии фосгена на цинкметил.

Реф.— Action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc-méthyle, Bull. Soc. chim., 1871, (N. S.), *15*, 67—68.
Реф.— Ch. Centr., *1870*, 818.

О химическом строении некоторых непредельных углеводородов (статья первая), ЖРХО, 1870, *2*, 187—205.

Sur la structure chimique de quelques hydrocarbures nonsaturés, Mém. Acad., 1870, (7), *15*, № 7, 16 pp.— О химическом строении некоторых ненасыщенных углеводородов.

Реф.— Ch. Centr., *1871*, 89—95.
Реф. (по Ch. Centr.)— On the Chemical Structure of some Non-saturated Hydrocarbons, J. Chem. Soc., 1871, (N. S.), *9*, 214—216.

Ueber die Constitution einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 523—527.— О конституции некоторых ненасыщенных углеводородов.

Vorläufige Notiz über eine neue Valeriansäure, Z. f. Ch., 1870, (N. F.), *6*, 243.— Предварительная заметка о новой валериановой кислоте.

Реф.— Ch. Centr., *1870*, 306.

[Заявление Зинина, Бутлерова, Менделеева и Энгельгардта], St.-Petersburger Zeitung, 1870, 9(21) okt., № 271.

То же.— Усп. химии, 1946, *15*, 638—641.

То же.— Заметка, С.-Петербургские ведомости, 1870, 12 окт., № 281.

1871

Азотистые соединения. Специальный курс органической химии. Лекции профессора А. М. Бутлерова, читанные в 1871 г., [СПб.], лит., [1871], 155 стр.

О тримэтилкарбиноле, ЖРХО, 1871, *3*, 154—159.

Sur quelques propriétés du triméthylcarbinol, Bull. Acad., 1871, *16*, 290—296.— О некоторых свойствах триметилкарбинола.

То же.— Mél. phys. chim., 1873, *8*, 517—524.

То же.— Ueber einige Eigenschaften des Trimethylcarbinols, Ann., 1872, *162*, 228—234.

Реф.— Ueber die Eigenschaften des Trimethylcarbinols, Z. f. Ch., 1871, (N. F.), *7*, 273—274.

Реф. (по Z. f. Ch.) — Sur les propriétés du triméthylcarbinol, Bull. Soc. chim., 1871, (N. S.), *16*, 302.

Реф.— Ch. Centr., *1871*, 450.

Об окислении тримэтилкарбинола и третичных алкоголей вообще, ЖРХО, 1871, *3*, 277—284.

Ueber die Oxydation tertiärer Alkohole, Z. f. Ch., 1871, (N. F.), *7*, 484—486.— Об окислении третичных алкоголей.

Реф.— Sur l'oxydation des alcools tertiaires, Bull. Soc. chim., 1872, (N. S.), *17*, 215—216.

О практическом значении научных химических работ. Речь, читанная в торжественном собрании Академии Наук 29 декабря 1870 г., Зап. Акад. Наук, 1871, *18*, 155—176.

* То же.— СПб., тип. АН, [1871], 22 стр.

1872

Кислоты, Специальный курс органической химии. Лекции проф. А. М. Бутлерова, читанные в 1872 г., [СПб.], лит., [1872], 155 стр.

Sur l'oxydation du triméthylcarbinol et des alcools tertiaires en général, Mém. Acad., 1872, (7), *17*, № 9, 7 pp.— Об окислении триметилкарбинола и третичных алкоголей вообще.

Реф.— Sur le triméthylcarbinol, Ann. chim. phys., 1872, (4), *27*, 281—286.

О триметил-уксусной кислоте, новом изомере валериановой кислоты, ЖРХО, 1872, *4*, 239—245.

Мелкие заметки (1. Об иодоуксусном эфире. 2. Приготовление иодистого эфира), ЖРХО, 1872, *4*, 245—247.

Юлий Федорович Фрицше. Некролог, читанный в годовом публичном заседании Академии Наук 29-го декабря 1871 г. Академиком А. Бутлеровым, Зап. Акад. Наук, 1872, *20*, 191—198 (Список сочинений Академика Ю. Ф. Фрицше, 198—204).

То же (оттиск).— СПб., тип. АН, 1872, 13 стр.

То же.— Carl Julius Fritsche (Gedächtnissrede, gehalten in der Jahressitzung der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in St.-Petersburg von A. Butlerow), Ber., 1872, *5*, 132—136.

1873

Углеводороды и металлоорганические соединения. Специальный курс органической химии. Лекции проф. А. М. Бутлерова, читанные в 1873 г., [СПб.], лит., [1873], 213 + 104 стр.

Sur l'acide triméthylacétique, une variété isomérique nouvelle de l'acide valérique, Bull. Acad., 1873, *18*, 102—108.— О триметилуксусной кислоте, новом изомере валериановой кислоты.

То же.— Mél. phys. chim., 1873, *8*, 669—678.

То же.— Ueber die Trimethylessigsäure, eine neue isomere Valeriansäure, Ann., 1873, *165*, 322—328.

О получении тримэтилуксусной кислоты, ЖРХО, 1873, *5*, 238—247.

Sur la formation de l'acide triméthylacétique, Bull. Acad., 1873, *18*, 506—516.— О получении триметилуксусной кислоты.

То же.— Mél. phys. chim., 1873, *8*, 708—722.

Ueber Trimethylessigsäure, Ann., 1873, *170*, 151—162.— О триметилуксусной кислоте.

Заметка о приготовлении тримэтилкарбинола по способу Линнеманна, ЖРХО, 1873, *5*, 247—248.

Notice sur la préparation du triméthylcarbinol d'après la méthode de M. Linnemann, Bull. Acad., 1873, *18*, 505—506.— Заметка о приготовлении триметилкарбинола по методу Линнемана.

То же.— Mél. phys. chim., 1873, *8*, 705—707.

Ueber die Darstellung des Trimethylcarbinols nach Linnemann's Methode, Ann., 1873, *168*, 143—144.— О приготовлении триметилкарбинола по методу Линнемана.

Реф.— Préparation du triméthylcarbinol par la méthode de M. Linnemann, Bull. Soc. chim., 1874, (N. S.), *21*, 218.

Реф.— Ch. Centr., *1873*, 562—563.

(Совм. с В. Горяиновым) О полимеризации углеводородов этиленного ряда и о превращении этилена в этильный алкоголь, ЖРХО, 1873, *5*, 302—305.

(Совм. с В. Горяиновым) Sur la condensation des hydrocarbures de la série éthylénique et la transformation de l'éthylène en alcool éthylique, Bull. Acad., 1873, *18*, 501—505.—О конденсации углеводородов этиленового ряда и превращении этилена в этиловый алкоголь.

То же.— Mél. phys. chim., 1873, *8*, 699—704.

(Совм. с В. Горяновым) Ueber die Polyolene und die Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol, Ann., 1873, *169*, 146—149.— О полиоленах и превращении этилена в этиловый алкоголь.

Реф.— Ch. Centr., *1873*, 707—708.

Приготовление некоторых алкогольных иодангидридов, ЖРХО, 1873, *5*, 305—307.

[Рецензия на книгу Г. Глинского «О радикалах в органической химии», Казань, 1872], С.-Петербургские ведомости, 1873, 11 (23) января, № 11.

[Предисловие] Карл Шорлеммер, Краткий учебник химии углеродистых соединений, пер. и доп. Мих. Львова, с предисл. проф. А. Бутлерова, 2 вып., СПб., 1873.

1874

Свойства триметилуксусной кислоты и ее производные, ЖРХО, 1874, *6*, 139—158.

Sur les propriétés de l'acide triméthylacétique et sur ses dérivés, Mém. Acad., 1874, (7), *21*, № 7, 17 pp.— О свойствах триметилуксусной кислоты и об ее производных.

Ueber die Trimethylessigsäure, Ann., 1874, *173*, 355—375.— О триметилуксусной кислоте.

Реф.— Sur l'acide triméthylacétique, Bull. Soc. chim., 1875, (N. S.), *23*, 25—28.

Реф.— Ch. Centr., *1874*, 625.

О химическом строении пинаколина, ЖРХО, 1874, *6*, 158—162.

Sur la structure chimique de la pinacoline, Bull. Acad., 1874, *19*, 464—469.— О химическом строении пинаколина.

То же.— Mél. phys. chim., 1877, *9*, 79—85.

Ueber die Structur des Pinacolins, Ann., 1874, *174*, 125—128.— О строении пинаколина.

[О соединениях состава C_2H_4BrJ], ЖРХО, 1874, *6*, 174, 210—212.

То же.— Ber., 1874, *7*, 1456—1457.

Реф. [по Ber.] — Ch. Centr., *1874*, 804.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1874, (N. S.), *22*, 449—450.

1875

Алкоголи. Специальный курс органической химии, читанный в 1875 г. в С.-Петербургском университете профессором А. М. Бутлеровым. СПб., лит. Гедле, 1875, 213 стр.

Алдегиды, кетоны и нитропроизводные жирного ряда. Специальный курс органической химии, читанный в С.-Петербургском университете в 1874 г., (СПб.), лит. Иконникова, 1875, 414 стр.

О пентаметилэтоле и его производных, ЖРХО, 1875, *7*, 37—45.

Sur la pentaméthyléthol et ses dérivés, Bull. Acad., 1875, *20*, 422—430.— О пентаметилэтоле и его производных.

То же.— Mél. phys. chim., 1877, *9*, 271—283.

То же.—Ueber das Pentamethyläthol und seine Derivate, Ann., 1875, *177*, 176—186.

Реф. [по Ann.] — Sur la pentaméthyléthol et ses dérivés, Bull. Soc. chim., 1875, (N. S.), *24*, 526—528.

Реф. [по Ann.]— Ch. Centr., *1875*, 484.

О светильном газе (Публичные лекции Русского технического общества. Чтение А. М. Бутлерова), СПб., тип. бр. Пантелеевых, 1875, 36 стр.

1876

О превращении некоторых углеводородов этиленного ряда в соответствующие алкоголи, ЖРХО, 1876, *8*, 30—32.

Реф.— Sur la transformation de quelques hydrocarbures de la série éthylénique en alcools correspondants, Bull. Soc. chim., 1876, (N. S.), *25*, 395.

Sur la transformation de quelques hydrocarbures de la série éthylénique en alcools correspondants, Bull. Acad., 1876, *21*, 185—187.— О превращении углеводородов этиленового ряда в соответствующие алкоголи.

То же.— Mél. phys. chim., 1877, *9*, 376—380.

Ueber die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe in die zugehörigen Alkohole, Ann., 1876, *180*, 245—248.— О превращении углеводородов этиленового ряда в соответствующие алкоголи.

О молочном соке растения *Cynanchum acutum* L., ЖРХО, 1876, *8*, 32—37.

Реф.— Sur le suc laiteux de la plante *Cynanchum acutum*, Bull. Soc. chim., 1876, (N. S.), *25*, 395—396.

Sur le suc laiteux du *Cynanchum acutum* L., Bull. Acad., 1876, *21*, 188—193.— О млечном соке (растения) *Cynanchum acutum* L.

То же.— Mél. phys. chim., 1877, *9*, 381—388.

Ueber den Milchsaft des *Cynanchum acutum* L., Ann., 1876, *180*, 349—355.— О млечном соке (растения) *Cynanchum acutum* L.

Remarques de M. Boutlerow sur la note de M. L. Henry, relative à la fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène, Bull. Soc. chim., 1876, (N. S.), *26*, 439.— Замечания Бутлерова по поводу сообщения Л. Анри о присоединении хлорноватистой кислоты к изобутилену.

Реф.— Ch. Centr., *1877*, 35.

[От редактора].— Новая химия Джосии П. Кука, пер. с англ. под ред. А. Бутлерова, СПб., 1876.

1877

Лекц[ии] орган[ической] химии, СПб., изд. студентов СПб. унив., лит. Тарочешникова и Курочкина, [1877—1878?], 598 + XI стр.

Лекции органической химии, СПб., тип.-лит. Вольфа, [1877—1878?], 632 стр. (первые 128 стр.— типогр.).

Об изодибутилене, одном из видоизменений октилена (Полимеризация углеводородов этиленного ряда. Статья 2-я), ЖРХО, 1877, *9*, 38—76.

Sur l'isodibuthylène, l'une des variétés isomériques de l'octylène (Condensation des hydrocarbures de la série éthylénique. 2), Mém. Acad., 1877, (7), *23*, № 4, 35 pp.— Об изодибутилене, одном из изомеров октилена (Конденсация углеводородов этиленового ряда. 2).

Ueber Isodibutylen, Ann., 1877, *189*, 44—83.— Об изодибутилене.

Реф.— Ch. Centr., *1877*, 817.

[По поводу исследований Эльтекова «О превращении изокротильных эфиров»], ЖРХО, 1877, *9*, 122—123.

Реф.— Ber., 1877, *10*, 705—706.

Реф. (по Ber.) — Ch. Centr., *1877*, 388.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1877, (N. S.), *28*, 109.

Химические явления, Свет, (СПб.), 1877, 57—60, 80—86.

[Отзыв о работах Ф. Ф. Бейльштейна]. Присуждение Ломоносовской премии в 1876 году. Донесение Комисии, состоявшей из гг. Академиков Н. Н. Зинина и А. М. Бутлерова (докладчиков) и из гг. Г. П. Гельмерсена, Н. И. Кокшарова, Г. И. Вильда, Ф. Б. Шмидта и А. В. Гадолина,— одобренное конференциею Академии Наук, в заседании Общего Собрания 3 декабря 1876, Зап. Акад. Наук, 1877, *29*, 35—37.

1878

Углеводороды. Специальный курс органической химии. Лекции профессора СПб. университета А. М. Бутлерова, СПб., лит. Иконникова, 1878, 332 стр.

По поводу предварительного сообщения г. Эльтекова о «Новом случае синтеза углеводородов ряда C_nH_{2n}», ЖРХО, 1878, *10*, 90.

Реф.— Ber., 1878, *11*, 413—414.

Реф. (по Ber.) — Ch. Centr., *1878*, 291.

(Совм. с А. Вышнеградским) О хинине и цинхонине (предварительное сообщение), ЖРХО, 1878, *10*, 244—246.

Chemische Analyse der Substanz des Nickelmagneten, Bull. Acad., 1878, *24*, 4—6.— Химический анализ никелевого магнита.

То же.— Mél. phys. chim., 1878, *10*, 444—445.

1879

Об изотрибутилене (Полимеризация углеводородов этиленного ряда. Статья 3-я), ЖРХО, 1879, *11*, 197—221.

Реф.— Ber., 1879, *12*, 1482—1486.

Реф. [по Ber.] — Ch. Centr., *1879*, 565.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1879, (N. S.), *33*, 538—541.

Современное значение теории химического строения (Чтение А. Бутлерова в Общем собрании Физико-химического общества 17-го апреля 1879 года), ЖРХО, 1879, *11*, 289—311.

То же (оттиск).— СПб., тип. Демакова, 1879, 23 стр.

* То же.— СПб., тип. АН, 1879, 37 стр.

То же.— Новые идеи в химии. Сборник шестой. Строение материи I, СПб., изд. «Образование», 1914, стр. 75—104.

См. также 1885 г.

(Совм. с А. Вышнеградским) О новой щелочи из хинина (предварительное сообщение), ЖРХО, 1879, *11*, 321—322.

Реф.— Ber., 1879, *12*, 2093—2095.

Реф. (по Ber.) — Ch. Centr., *1879*, 820—821.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1880, (N. S.), *34*, 43—44.

* Реф.— On a new base obtained from quinine (Preliminery Communication), Am. J. Pharm., 1880, *52*, 19—20.

1880

Исторический очерк развития химии в последние 40 лет (по 1880 г.). Стенографированные лекции, читанные проф. А. М. Бутлеровым, изд. Н. Ф. Шиленкова, СПб., лит. Курочкипа, 1880, 269 стр.

Лекции органической химии, читанные на Высших женских курсах профессором А. М. Бутлеровым в 1880 г. (Изданные с разрешения профессора слушат. Мартьяновой 1-й), СПб., лит. Пазовского, [1880], 576 стр.

Sur l'isotributylène (Condensation des hydrocarbures de la série éthylénique. 3), Mém. Acad., 1880, (7), *27*, № 3, 22 pp.— Об изотрибутилене (Конденсация углеводородов этиленового ряда. 3).

О полисоединениях в минеральной химии, ЖРХО, 1880, *12*, 37—47.

То же (оттиск).— СПб., тип. Демакова, 1880, 10 стр.

Реф.— Ber., 1880, *13*, 2402.

Реф.— Ch. Centr., *1880*, 660.

(Совм. с А. П. Бородиным), Николай Николаевич Зинин. Воспоминания о нем и биографический очерк, ЖРХО, 1880, *12*, 215—252.

То же.— СПб., тип. Демакова, 1880, 40 стр.

1881

Лед под «критическим давлением». Заметки А. М. Бутлерова, ЖРХО, 1881, *13*, 316—326.

То же.— СПб., тип. Демакова, [1881], 11 стр.

Реф.— Eis unter dem kritischen Drucke, Ber., 1881, *14*, 2044.

Реф.— Ch. Centr., 1881, 596—597.

Glace sous la «pression critique» [Deux notices], Bull. Acad., 1881, *27*, 273—282.— Лед под «критическим давлением» [Две заметки].

То же.— Mél. phys. chim., 1883, *11*, 389—402.

(Совм. с А. П. Бородиным) Николай Николаевич Зинин. Воспоминания о нем и биографический очерк. Читано в заседании Физико-Математического Отделения Академии Наук 13 мая 1880 г., Зап. Акад. Наук, [1880—]1881, *37*, 1—44 (Список научных статей Н. Н. Зинина, 44—46).

(Совм. с Н. Кокшаровым, Г. Вильдом и А. Гадолином) [Отзыв о работах М. А. Рыкачева и Н. Н. Бекетова.] Донесение Комисии о присуждении Ломоносовских премий в 1880 году, одобренное Физико-Математическим Отделением и Общим Собранием Академии Наук и читанное в публичном заседании Академии 29 декабря 1880 года, Зап. Акад. Наук, 1881, *38*, 56—63.

1882

Окисление изодибутилена марганцово-калиевой солью, ЖРХО, 1882, *14*, 199—208.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1882, (N. S.), *38*, 553—554.

Реф.— Oxydation des Isodibutylens durch übermangansaures Kalium, Ber., 1882, *15*, 1575—1576.

Реф.—Oxydation of Isodibutylene by Potassium Permanganate, J. Chem. Soc., 1882, *42*, 936—937.

* Ueber die Producte der Oxydation von Isodibutylen, Sitzugsber. der böhm. Naturf. Versammlung, 1882.— О продуктах окисления изодибутилена.

Реф.— Ch. Centr., *1882*, 754—755.

Заметка об атомных весах, ЖРХО, 1882, *14*, 208—212.

Реф.— Eine Bemerkung über Atomgewichte, Ber., 1882, *15*, 1559—1561.
Реф.— Bull. Soc. chim., 1882, (N. S.), *38*, 554.
Реф.— Ch. Centr., *1882*, 740.

Доклад Академика А. Бутлерова Физико-Математическому Отделению, по поводу внесенного в Отделение предложения об избрании в Академики професора Ф. Ф. Бейльштейна. Читан в заседании 19 января 1882 г., Зап. Акад. Наук, 1882, *41*, 100—123.

Русская или только Императорская Академия наук в С.-Петербурге?, Русь (Москва), 1882, № 7, 18—22; № 8, 15—20.

Первое заявление Академика Бутлерова, читанное в заседании Общего Собрания 5 марта 1882 г. Академии Наук, Зап. Акад. Наук, 1882, *41*, 163—166.

Второе заявление Академика Бутлерова, читанное в заседании Общего Собрания Академии Наук 5 марта 1882 г., Зап. Акад. Наук, 1882, 166—167.

1883

Sur l'oxydation de l'isodibutylène par l'hypermanganate de potasse, Bull. Acad., 1883, *28*, 176—186.— Об окислении изодибутилена перманганатом калия.

То же.— Mél. phys. chim., 1883, *11*, 573—587.

Notice sur les poids atomiques, Bull. Soc. chim., 1883, (N. S.), *39*, 263—268.— Заметка об атомных весах.

Реф.— Notiz über die Atomgewichte, Ber., 1883, *16*, 1212.
Реф.—Notice on the Atomic Weights, Chem. News, 1883, *47*, 187—188.
[Предисловие].— Claus C., Fragment einer Monographie des Platin's und der Platinmetalle, 1865—1883, St.-Pet., 1883, V + 62 SS.

1884

(Совм. с Б. Рицца) Об азароне, ЖРХО, 1884, *16*, 561—568.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1885, (N. S.), *43*, 114—115.

(Совм. с Б. Рицца) Sur l'asarone, Bull. Acad., 1884, *29*, 405—414.— Об азароне.

То же — Mél. phys chim , 1887, *12*, 189—202.

(Совм. с Б. Рицца) Ueber das Asaron, Ber., 1884, *17*, 1159—1160.— Об азароне.

Реф — Sur l'asarone, Bull Soc chim , 1885, (N. S), *44*, 566

[Памяти А И. Ломана], ЖРХО, 1884, *16*, 85—86

1885

Лекции органической химии, читанные в С -Петербургском университете проф. А. М. Бутлеровым в 1883/84 и 1884/85 гг , СПб , лит., 1885, 1464 стр. разд. паг.

Органическая химия. Углеводороды. Лекции I—XXVI, лит Гробовой, 1—272 стр.; лит. Кремера, 273—380 стр

Спирты. Лекции XXVII—XLI, лит Яздовского, 210 стр

Кислоты. Лекции XLII—LVIII, лит. Яздовского, 1—16 стр.; лит Кремера, 17—268 стр.

Ангидриды. Лекции I—XXIV (год второй), лит. Яздовского, 1—64 стр ; лит. Кремера, 65—332 стр.

Азотистые соединения. Лекции XXV—(XLI), лит. Кремера, 198 стр

Металлоорганические соединения. Лекции XLII—XLVII, лит Кремера, 76 стр

Химическое строение и «теория замещения», ЖРХО, 1885, *17*, прил., 1—34.

Химическое строение и «теория замещения». Читано в заседании Физико-Математического Отделения 29 января 1885 г., Зап. Акад. Наук, 1885, *50*, прил. № 2, 34 стр.

Химическое строение и «теория замещения» с приложением статьи Современное значение теории химического строения, СПб., тип АН, 1885, 57 стр.

1886

Основные понятия химии, СПб., изд. кн. маг. Н. Мартынова, 1886, 51+1 стр.

То же.— СПб , 1902, 56 стр

1887

Введение к полному изучению органической химии. Посмертное издание, дополненное учениками покойного по немецкому переводу, просмотренному самим автором в 1868 году. С портр. автора. Под ред. М. Львова, СПб., тип. Демакова, 1887, XIV + 720 + I стр.

(Совм. с Б. Рицца) Об азароне (2-я статья), ЖРХО, 1887, *19*, 1—12.

Реф — Ch Centr , *1887*, 453—455

(Совм. с Б. Рицца) Sur l'asarone (2-me partie), Bull Acad., 1887, *31*, 496—508.— Об азароне (2-ая часть).

То же — Mél. phys. chim , 1887, *12*, 649 — 666
Реф — Ch. Centr., *1887*, 1087.

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЙ

Горн. журн.	Горный журнал.
ЖРХО	Журнал Русского химического общества; Журнал Русского химического общества и физического общества; Журнал Русского физико-химического общества.
Зап. Акад. Наук . .	Записки Академии Наук.
Изв. Каз. ун. . . .	Известия Казанского университета.
Уч. зап. Каз. ун. . .	Ученые записки Казанского университета.
Хим. журн.	Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта.
Am. J. Pharm. . . .	American Journal of Pharmacy (Philadelphia).
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie; Justus Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. chim. phys. . .	Annales de chimie et de physique.
Ber	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. Acad.	Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg.
Bull. phys.-math. Acad.	Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg.
Bull. Soc. chim. . . .	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Ch. Centr	Chemisches Centralblatt.
Chem. N	The Chemical News and Journal of Physical Science.
C. r.	Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Paris).
J. Chem. Soc	Journal of the Chemical Society (London).
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Mél. phys. chim . . .	Mélanges physiques et chimiques, tirés du Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg.
Mém. Acad.	Mémoires de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg.
Rép. chim. appl. . . .	Répertoire de chimie pure et appliquée (Compte rendu des applications de la chimie).
Rép. chim. pure . .	Répertoire de chimie pure et appliquée (Compte rendu des progrès de la chimie pure); Répertoire de chimie pure.
Z. f. Ch.	Zeitschrift für Chemie und Pharmacie; Zeitschrift für Chemie.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Очерк развития теоретических воззрений 7
2. Сообщение об иодистом метилене 37
3. О некоторых производных метилена 46
4. О новом производном метилена 55
5. К истории производных метилена 60
6. О химическом строении веществ 68
7. Об образовании мочевин 80
8. О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии . 82
9. О третичном псевдобутильном алкоголе (триметилированном метильном алкоголе) 119
10. О систематическом применении принципа атомности для предсказания случаев изомерии и метамерии 138
11. О третичных алкоголях 163
12. О производных тримэфилкарбинола (третичного бутильного псейдоалкоголя). Изомерия углеводородов предельных C_4H_{10} и бутиленов C_4H_8. Изобутильный алкоголь (первичный псейдобутильный алкоголь, псейдопропилкарбинол) 180
13. Об иодгидрине эфилгликола и о новом способе синтетического образования алкоголей (совместно с М. Осокиным) 208
14. О синтетическом способе получения алкоголей и химическом строении этилена (совместно с М. Осокиным) 211
15. О бутилене из бутильного алкоголя брожения. 224
16. О приготовлении триметилкарбинола из бутильного алкоголя брожения 227
17. О химическом строении некоторых непредельных углеводородов (статья первая). 231
18. О триметилкарбиноле 254
19. Об окислении триметилкарбинола и третичных алкоголей вообще 261
20. О триметилуксусной кислоте, новом изомере валериановой кислоты 271
21. О получении триметилуксусной кислоты 279
22. О полимеризации углеводородов этиленного ряда и о превращении этилена в этильный алкоголь (совместно с В. Горяиновым) 290

23. Свойства триметилуксусной кислоты и ее производные 294
24. О химическом строении пинаколина 317
25. О пентаметилэтоле и его производных 322
26. О превращении некоторых углеводородов этиленного ряда в соответствующие алкоголи. 332
27. Об изодибутилене, одном из видоизменений октилена (Полимеризация углеводородов этиленного ряда. Статья 2-я) . . . 335
28. Об изотрибутилене (Полимеризация углеводородов этиленного ряда. Статья 3-я) 381
29. Современное значение теории химического строения 410
30. Химическое строение и «теория замещения» 436

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. М. Бутлеров. Поездка за границу, летом 1861 года, и ее результаты 471
В. В. Марковников. К истории учения о химическом строении. 483
А. М. Бутлеров. Представление о поездке за границу в 1867—1868 гг. 493
А. М. Бутлеров. Ответ. 498
А. М. Бутлеров. О практическом значении научных химических работ 501
От редакции 522
Б. А. Казанский и *Г. В. Быков.* А. М. Бутлеров и теория химического строения. 527
А. Д. Петров. А. М. Бутлеров и промышленность основного органического синтеза. 591
Примечания к работам А. М. Бутлерова 609
Примечания к приложениям 653
Г. В. Быков. Библиография трудов А. М. Бутлерова по химии . . 659
Сокращения названий периодических изданий 686

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редактор издательства *Г. С. Колесников.* Технический редактор *Н. П. Аузан*
Корректоры: *В. Т. Макаров* и *М. В. Сытин*

РИСО АН СССР № 4554. Т-09911. Издат. № 2983. Тип. заказ № 739.
Подп. к печ. 7/XII 1950 г. Формат бум. 70×92$^1/_{16}$. Печ. л. 50,31 + 3 вклейки.
Уч.-изд. л. 34,5. Тираж 5000. Цена в переплете 32 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
94	2 св.	P'Ɵ	P'O
107	3 сн.	{ $ЄH_3$	{ $ЄH_2$
134	4 сн.	и гликоловой	и амида гликоловой
135	13—14 св.	салициловой	салицилистой
136	10 сн.	пропилена	пропила
142	1-й ряд формул (2-я справа)	$\left.\begin{matrix} CH(HO)_2 \\ CH(HO) \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH(HO)_2 \\ CH_2(HO) \end{matrix}\right\} O$
163	15—16 св.	цинкмэфилом	цинкэфилом
170	11 сн.	$C_8H_{88}O$	$C_8H_{18}O$
323	3 св.	$\begin{matrix} \vert \\ C(CH_3)_3 \\ \vert \end{matrix}$	$\begin{matrix} \vert \\ C(CH_3)_2 \\ \vert \end{matrix}$
406	3 св.	тетраметилена	тетраметилэтилена
428	5 св.	углеродом	углеводородом
494	9 сн.	химии.	химии [39].
494	7 сн.	мною,[39]	мною
516	9 сн.	При этом	В этом
532	4 св.	1882	1880
562	4 св.	не действующие	не действующие непосредственно
599	2 св.	$-(CH_3)_3 \rightarrow$	$-C(CH_3)_3 \rightarrow$
603	2 сн.	$+C-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	$+2C-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$
624	3 сн.	двухатомностью	двуосновностью
626	1 св.	$\left\{\begin{matrix} CH_2Br \\ CHBr \\ CH_2A_2 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} ЄH_2Br \\ ЄHBr \\ ЄHA_2 \end{matrix}\right.$
631	2 и 3 сн. (в центре формул)	H	H_2
643	9 сн.	и работу 13	или работу 12
644	12 св.	работе 13.	работе 12.
667	1 сн.	$Є_nH_{2n}Є_3$	$Є_nH_{2n}Ɵ_3$
685	10 св.	XIV + 720 + I стр.	XVI + 719 + 1 стр.



О ХИМИЧЕСКОМЪ СТРОЕНІИ ВЕЩЕСТВЪ *)

ПРОФ. ХИМІИ А. БУТЛЕРОВА.

Нынѣ, послѣ открытія массы неожиданныхъ и важныхъ фактовъ, почти всѣ сознаютъ, что теоретическая сторона химіи не соотвѣтствуетъ ея фактическому развитію. Теорія типовъ, принятая теперь большинствомъ, начинаетъ оказываться недостаточною; несмотря на то, что она возникла еще недавно и много сдѣлала для развитія химіи, нѣкоторые изъ фактовъ, открытыхъ въ новѣйшее время, подтверждаютъ даже справедливость прежнихъ воззрѣній: образованіе оксиэѳильныхъ щелочей открытыхъ Вюрцомъ, говоритъ въ пользу взгляда Берцеліуса, принимавшаго алкалоиды за парныя соединенія аммiака, а эѳиленная теорія эѳильныхъ соединеній является справедливою до извѣстной степени, если принять во вниманіе образованіе алкоголя изъ эѳилена и воды, іодистаго эѳила изъ эѳилена и іодоводорода и проч.

Дѣло въ томъ, что большинство старыхъ воззрѣній, также какъ и новыя справедливы лишь для опредѣленнаго круга фактовъ, и преимущественно для тѣхъ, которые легли въ ихъ основаніе.

---

*) Статья эта была уже напечатана въ Zeitschrift f. Chemie und Pharmacie 1861. p. 549. (Einiges über die chemische Structur der Körper.), но такъ, какъ она, вмѣстѣ съ слѣдующей статьей, составляетъ приложеніе къ отчету о заграничной поѣздкѣ. проф Бутлерова, помѣщенному во II-мъ отдѣлѣ этаго выпуска и при томъ обѣ эти статьи имѣютъ неоспоримую солидарность, то редакція и сочла необходимымъ съ одобрѣнія факультета помѣстить въ Ученыхъ Запискахъ статью уже напечатанную въ заграничномъ изданіи.

Первая страница статьи А. М. Бутлерова «О химическом строении веществ», опубликованой в «Ученых записках Казанского университета» за 1862 г.



А. М. БУТЛЕРОВ

Фотография конца 70-х годов

А.М.БУТЛЕРОВ

ИЗБРАННЫЕ
РАБОТЫ





32 руб.